

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES E
INGENIERÍA METALÚRGICA



TESIS DOCTORAL

ESTABILIDAD DE MATRICES AVANZADAS DE COMBUSTIBLE
***TH-PU MOX* EN CONDICIONES DE ALMACÉN**

STABILITY OF ADVANCED NUCLEAR FUEL *TH-PU MOX*
UNDER REPOSITORY CONDITIONS

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA
PRESENTADA POR

María Nieves Rodríguez Villagra

Director

Javier Quiñones Díez

Madrid, 2015



Estabilidad de matrices avanzadas de combustible
“Th/Pu MOX” en condiciones de almacén

Stability of advanced nuclear fuel
“Th/Pu MOX” under repository conditions

TESIS DOCTORAL

M^a Nieves Rodríguez Villagra

Madrid, mayo de 2015



MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD

Ciemat

Centro de Investigaciones
Energéticas, Medioambientales
y Tecnológicas



Estabilidad de matrices avanzadas de combustible
“Th/Pu MOX” en condiciones de almacén

Stability of advanced nuclear fuel
“Th/Pu MOX” under repository conditions

TESIS DOCTORAL

M^a Nieves Rodríguez Villagra

Directores: Javier Quiñones Díez
Joaquín Cobos Sabaté

Madrid, mayo de 2015



MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD

Ciemat

Centro de Investigaciones
Energéticas, Medioambientales
y Tecnológicas

JAVIER QUIÑONES DÍEZ, Subdirector General de Seguridad y Mejora de las Instalaciones del Centro de Investigaciones Medioambientales y Tecnológicas (Ciemat) y hasta el 2013 Profesor Asociado del Dpto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid

C E R T I F I C A:

Que el presente trabajo de investigación titulado "*Estabilidad de matrices avanzadas de combustible "Th/Pu MOX" en condiciones de almacén*", constituye la memoria que presenta M^a Nieves Rodríguez Villagra, para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas y que ha sido realizada en la Unidad de Residuos de Alta Actividad del Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (Ciemat).

Para que así conste lo firmo en Madrid a catorce de mayo de dos mil quince

Fdo. Javier Quiñones Díez.

JOAQUÍN COBOS SABATÉ, jefe de la Unidad de Residuos Radiactivos de Alta Actividad del Centro de Investigaciones Medioambientales y Tecnológicas (Ciemat)

C E R T I F I C A:

Que el presente trabajo de investigación titulado "*Estabilidad de matrices avanzadas de combustible "Th/Pu MOX" en condiciones de almacén*", constituye la memoria que presenta M^a Nieves Rodríguez Villagra, para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas y que ha sido realizada en la Unidad de Residuos de Alta Actividad del Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (Ciemat).

Para que así conste lo firmo en Madrid a catorce de mayo de dos mil quince

Fdo. Joaquín Cobos Sabaté

*Humildad y sabiduría no están reñidas.
Son facetas de un mismo brillante.
No solo son compatibles sino complementarias.
Citando a Cicerón: "Cuanto más alto se llega más humilde se ha de ser".*

*Emilio Villagra (mi querido abuelo)
Mayo 2015*

Agradecimientos

Esta tesis ha sido posible gracias a mis directores de tesis, Dr. Javier Quiñones y Dr. Joaquín Cobos, por sus sugerencias, consejos, contribuciones y correcciones. Javier, gracias por animarme a emprender esta tesis doctoral, contigo aprendí a llegar hasta esta meta, y no podría resumir todo en pocas palabras. En lo estrictamente académico, agradeceré tu enfoque, seguimiento y confianza, en este estudio y en mí (ya sabes las dudas que han ido surgiendo y sin embargo ha sido posible). Joaquín, agradezco tu rigor y disciplina, además de formar parte de este trabajo de manera activa, has sido un soporte fundamental del trabajo. Gracias a ambos por darme la oportunidad de aprender en un centro de prestigio y referencia como el ITU.

El presente trabajo de investigación para la obtención del grado de Doctor por la Universidad Complutense de Madrid (UCM) ha sido llevado a cabo en CIEMAT, en la Unidad de Residuos Radiactivos de Alta Actividad. Deseo expresar mi gratitud a Empresa Nacional de Residuos Radiactivos (ENRESA) y al EU-JRC-ITU en Karlsruhe, por permitirme desarrollar una parte importante de este trabajo a través de una estancia bajo el acuerdo ITU-CIEMAT “Framework agreement collaboration on irradiated fuel characterization” No. 30641. Agradecer al personal del ITU que ha contribuido directa o indirectamente en esta tesis: Dr. J. Sommers, Dr. V. Rodinnella, Dr. J.P. Glatz, Dra. L. Aldave, Dr. D. Serrano, Dr. Papaioannou, Dr. P. Carbol, G. Pagliosa, Dr. T. Wiss, A. Zappia y Dr. S. Van Winckel.

Este trabajo no habría sido posible sin el apoyo de todas y cada una de las personas que me han acompañado en este camino. Simplemente quiero agradecerles su tiempo, empeño y fuerza. Lo que escribo en estas líneas sale del corazón, sola nunca hubiera pasado del título de la tesis.

Al Dr. E. Iglesias por tu amistad y valiosa ayuda al principio, medio y final de esta tesis doctoral. Gracias por apoyarme a nivel técnico y profesional pero, por encima de todo, en lo personal admiro tu lealtad incondicional y tu lucha por mantenerte “sólidamente atado al mástil” sin ceder al canto de las sirenas. A todos y cada uno de mis compañeros, por contribuir con vuestro interés, ayuda y compañía estos años. Empiezo por Jose M. Cobo que, como decía Javier, es como una prolongación de mi cuerpo en el laboratorio porque sin ti esto podría haber terminado quién sabe cuándo. A Lorena y Sofía, por vuestro esfuerzo en contribuir con lo mejor que sabéis hacer, unos meticulosos análisis por ICP-MS, entre otras cosas, y correcciones del documento en detalle.

Gracias por saber que puedo contar con vosotras siempre. Al Dr. J. Nieto por la compañía y ayuda, gracias por la ensaladera lo primero, por las risas que nos echamos en el despacho y por ser tan detallista. A los compañeros que han pasado: C. Palomo por los ratos compartidos, J. Alcaide, G. de Córdoba, M. Aira y M. J. Tomás, entre otros tantos. Al resto de mis colegas de CIEMAT: M. Masedo, J.M. Elorrieta, H. Galán, A. Nuñez, A. Cazaña, L. Jiménez, S. Royuela, L. Gutiérrez, S. Fernández, etc...

Mi más sincero agradecimiento al personal de otros grupos de CIEMAT que han contribuido a este trabajo: de la División de Química, a M. Fernández y E. Conde por la colaboración técnica en la separación y análisis del ^{230}Th y a I. Rucandío por el óxido de torio. A N. Navarro del Servicio de Protección Radiológica por su contribución en los análisis de espectrometría gamma. A la Dra. T. Missana, Dra. N. Albarrán y Dra. U. Alonso del Departamento de Medioambiente por enseñarme la puesta en marcha de las titulaciones. A I. Jansson y Dra. S. Suarez de la División De Energías Renovables por las medidas de PZC.

A Juan Luis, Alfonso y Ana del Centro de Microscopía Electrónica "Luis Brú" de la UCM.

A mis padres, Isabel y Alfonso, esto es parte vuestra y agradezco vuestras manos siempre incondicionales, por los valores transmitidos, la educación recibida y vuestro empeño en que luche por intentar ser la mejor versión de mí. A mis hermanos, Esther y Álvaro, gracias por vuestro apoyo en cada etapa y por continuar navegando juntos bajo la misma estrella. A mi querido abuelo, mi mejor ejemplo a imitar y raíz de esta parte de mi vida, pieza angular de esta familia, aquí tienes un deseo cumplido, te quiero y admiro mucho más de lo que puedas imaginar. A mis otros abuelos, que de ellos también es este estudio, he pensado innumerables veces en vosotros en los momentos más bajos y sin duda, habéis sido mi sostén. A mis tíos Ángel, Maricarmen, Maripaz, Pepita y Juan Antonio y primos (Sergio, Virginia, Luis, Ana Belén y Juanan), a Paco, a todos ellos simplemente gracias por el apoyo y los ánimos. Me siento orgullosa de tener una familia extraordinaria como vosotros.

No pueden faltar mis amigos, aquella familia que eliges para que te acompañen en el camino. Que conste, el orden de estos factores no altera el producto: a mis compañeras de universidad, en primer lugar Irene, te adoro, eres mi angelito, imprescindible en mi vida y, por supuesto Gabi e Inés, vaya palizas a estudiar y risas que nos hemos echado. A Silvia, Esther, Ainhoa y Rocío, las del cole, las de siempre!!! A Javo, Ana, Álvaro, Marian, Maricarmen, Anso, Natalia, Lorena, Sergio y María, a Belén y Michel, a Memé, ... y a

Oumar, el ciclo de la tesis ha sido en tu compañía... Sin querer extenderme demasiado (que daría para otra tesis doctoral), pasan por mi mente profesores y compañeras de colegio, amigos del barrio, los compañeros de universidad, la cantidad de gente buena que me he encontrado por el camino, especialmente me acuerdo de la gente de Cursillos (por hacerme ver la vida, DE COLORES), de CL (por encontrar lo mejor de cada corazón) y de los voluntariados... SI ES QUE LA VIDA ME HA LLENADO DE GRANDES Y BUENAS PERSONAS EN CADA ETAPA, y sin buscarlas las ha ido poniendo cerca cerquita. Os quiero a todos muchísimo.

En la vorágine de la vida, soy consciente de mi fragilidad e imperfecciones, así que a todos os agradezco vuestra condescendencia. Sin duda, todos vosotros sois los que le dais calidad a la vida.

A mi familia

Acronyms list/ Listado de acrónimos	V
Summary	IX
Introduction	IX
Objectives	X
Experimental results	X
Modelling results	XIII
Conclusions	XV
Resumen	XVII
Introducción	XVII
Objetivos	XVIII
Resultados experimentales	XVIII
Modelación de resultados	XXII
Conclusiones.....	XXIV
0 Objetivos	1
1 Introduction	3
1.1 The Nuclear fuel cycle	3
1.1.1 Spent fuel radiotoxicity.....	4
1.1.2 Fuel cycle scenarios	7
1.2 Pu and Minor Actinides management. Partitioning and transmutation	12
1.2.1 Partitioning strategies	14
1.2.2 Transmutation technologies	15
1.2.2.1 Recycling Minor Actinides in Light Water Reactors	15
1.2.2.2 Recycling Minor Actinides in Heavy Water Reactors	15
1.2.2.3 Recycling Minor Actinides in High Temperature Gas cooled Reactors.....	15
1.2.2.4 Recycling Minor Actinides in Fast Breeder Reactors	17
1.2.2.5 Recycling Minor Actinides in Accelerator-Driven System.....	17
1.2.3 Inert matrices for the transmutation of Pu and Minor Actinides.....	18
1.2.4 Th / Pu MOX based fuel cycle. Stability and physicochemical properties of the Th-based fuel	21
1.2.4.1 Options and Th-based fuel types.....	27
1.3 Considering the geological disposal of CeO ₂ and ThO ₂ based fuels. Properties and stability in aqueous media	31
1.3.1 Physico-chemical properties of CeO ₂	33

1.3.2 Physico-chemical properties of ThO ₂	36
1.3.3 Physico-chemical properties of PuO ₂	39
2 Materiales y métodos	41
2.1 Materiales.....	41
2.1.1 Alúmina.....	41
2.1.2 Óxido de Ce	41
2.1.3 Óxido de Th	42
2.1.4 Th/Pu MOX	42
2.2 Técnicas de análisis y caracterización	48
2.2.1 Análisis químico.....	48
2.2.1.1 Espectrometría de masas con fuente de acoplamiento inductivo (ICP-MS).....	48
2.2.1.2 Determinación de ²³⁰ Th	50
2.2.2 Técnicas de caracterización de sólidos.....	51
2.2.2.1 Microscopía: óptica, electrónica de barrido y de fuerza atómica	52
2.2.2.2 Difracción de rayos X (XRD)	52
2.2.2.3 Determinación del área superficial específica ASE (BET)	53
2.2.2.4 Determinación de tamaño de partícula. Difracción láser.	53
2.2.2.5 Densidad del sólido	54
2.2.2.6 Termobalanza.	55
2.3 Ensayos experimentales	55
2.3.1 Determinación de la densidad de puntos de coordinación.....	55
2.3.1.1 Determinación del potencial Z (ζ).....	59
2.3.2 Ensayos de lixiviación.....	63
2.3.2.1 Medios lixiviantes empleados.....	63
2.3.2.2 Teoría. Tasa de lixiviación.	64
2.3.2.3 Lixiviación de Th/Pu MOX dopado (fresco y quemado)	68
2.4 Códigos empleados en la modelación	70
2.4.1 Cálculos geoquímicos termodinámicos: PHREEQC e HYDRA-MEDUSA.....	72
2.4.2 Modelación cinética de los ensayos de lixiviación	75
3 Resultados y discusión	77
3.1 Caracterización del material base	77
3.1.1 Alúmina.....	77
3.1.2 Óxido de Ce	78
3.1.3 Óxido de torio	83
3.1.4 Th/Pu MOX	87
3.2 Determinación de la densidad de puntos de coordinación.....	93
3.2.1 Al ₂ O ₃	94
3.2.2 CeO ₂	97
3.2.3 ThO ₂	102

3.3	Resultados de lixiviación.....	106
3.3.1	Ensayos de lixiviación de CeO_2 y ThO_2	106
3.3.1.1	Lixiviación de CeO_2 y ThO_2 en agua ultrapura	107
3.3.1.2	Lixiviación de CeO_2 y ThO_2 en agua granítica natural.....	111
3.3.1.3	Lixiviación de CeO_2 y ThO_2 en agua con elevada concentración de carbonatos ...	114
3.3.1.4	Caracterización del material sólido post-lixivado	118
3.3.2	Ensayos de lixiviación de combustible	124
3.3.2.1	Resultados de lixiviación	124
3.3.2.2	Fracción de liberación instantánea. FIAP	136
3.3.2.3	Caracterización del material sólido post-lixivado	139
4	Modelación de resultados	147
4.1	Cálculos de solubilidad termodinámica	147
4.1.1	Th	147
4.1.2	Ce	151
4.1.3	Pu	152
4.2	Modelación de la cinética de lixiviación	157
4.2.1	Análisis de sensibilidad y validación de resultados.....	157
4.2.2	Extrapolación a las condiciones de un repositorio.....	167
5	Conclusions	173
	Conclusiones.....	177
6	Líneas futuras de investigación	183
7	Referencias.....	185
8	Anexo de Tablas.....	i

Acronyms list/ Listado de acrónimos

Symbol / símbolo	Acronyms and abbreviations	Acrónimos y abreviaturas
ADS	Accelerator-Driven System	Reactores de espectro rápido o transmutadores
AHWR	Advanced Heavy Water Reactor	Reactor avanzado de agua pesada
An	Actinides	Actínidos
An(IV)	Tetravalent actinides	Actínidos tetravalentes
AP / PA	Activation Products	Productos de Activación
ATC	Centralized Interim Storage Facility	Almacén Temporal de Combustible nuclear irradiado
ATI	Individualized Interim Storage Facility	Almacén Temporal Intermedio de combustible nuclear irradiado
BET	Brunauer–Emmett–Teller theory	Teoría de Brunauer–Emmett–Teller
Bq	Becquerel	Bequerelios
BWR	Boiling Light Water Reactor	Reactor de agua en ebullición
C	Carbonated water 20 mM NaHCO ₃ +10mM NaCl	Agua carbonatada 20 mM NaHCO ₃ +10mM NaCl
CANDU	CANadian Deuterium natural Uranium reactor	Combustible de uranio canadiense y deuterio
CCNN		Centrales Nucleares
CIEMAT	Spanish Research Centre for Energy, Environment and Technology	Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas
Cu	Unit Cell	Celdilla Unidad
DGR / AGP	Deep geological repository	Almacén geológico profundo
DIAMEX	DIAMide EXtraction Process	Proceso de Extracción con diamidas
DSC	Differential Scanning Calorimetry	Calorimetría Diferencial de Barrido
DUPIC	Direct Use of spent PWR fuel In CANDU reactors - Canadian deuterium uranium Canadian reactor	Uso directo de combustible gastado de PWR en CANDU
EGT	External gelation of thorium process	Proceso de gelificación externa de torio
Eh	Redox potential value referred to Standard hydrogen electrode	Potencial redox referido al electrodo normal de hidrogeno
EPR	European Pressurised Water Reactor	Reactor de agua presurizada europeo
EU	European Union	Unión Europea
FBR / FR	Fast Breeder Reactor /Fast Reactor	Reactor rápido reproductor /Reactor de espectro rápido

Symbol / símbolo	Acronyms and abbreviations	Acrónimos y abreviaturas
FCC	Face-Centered Cubic	Red cúbica centrada en las caras
FEG-SEM	Field-Emission Gun Scanning Electron Microscope	microscopio electrónico de barrido de emisión de campo
FP/ PF	Fission Products	Productos de Fisión
GANEX	Group Actinide Extraction	Extracción agrupada de actínidos
Gen	Nuclear Reactor Generation	Generación de reactores nucleares
GFR	Gas Cooled Fast Reactor	Reactores rápidos refrigerados por gas
GIF	Generation IV International Forum	Foro Internacional de Generación IV
GRWP	Spanish General Radioactive Waste Plan	Plan General de Residuos Radiactivos en España
HLW / RRAA	High Level Waste	Residuos Radiactivos de Alta Actividad
HM	Heavy Metal	Metal pesado
HTGR	High Temperature Gas Cooled Reactor	Reactores rápidos refrigerados por gas de alta temperatura
HWR	Heavy Water Power Reactor	Reactor de agua pesada
I	Ionic strength	Fuerza iónica
IAEA	International Atomic Energy Agency	Organismo Internacional de la Energía Atómica
IEP	Isoelectric Point	Punto isoeléctrico
IF / CI	Irradiated Fuel	Combustible Irradiado
IFR	Integral fast reactor	Reactor rápido de intercambiador integrado
ILW	Intermediate-level waste	Residuos de actividad intermedia
IMF	Inert Matrix Fuel	Combustible de matriz inerte
ITU-JRC	Institute for Transuranium Elements - Join Research Centre	Instituto de Elementos Transuránicos - Centro Común de Investigación
LFR	Lead cooled fast reactors	Reactores rápidos refrigerados con plomo
LLW	Low-level waste	Residuos de baja actividad
Ln	Lanthanide	Lantánido
LWR	Light Water Reactor	Reactor de agua ligera
MA /AM	Minor Actinides (Np, Am and Cm)	Actínidos Minoritarios (Np, Am and Cm)
MAM	Matrix Alteration Model	Modelo de Alteración de la Matriz
MOX	Mixed Oxide Fuel	Combustible de óxidos mixtos
MQ	Ultrapure water	Agua ultrapura
MWt	Thermal Megawatts	Megavatios térmicos
NL	Normalized leaching concentration	Concentración lixiviada normalizada
NTP/ TNPAN	Non-Proliferation of Nuclear Weapons Treaty	Tratado de no proliferación de armamento nuclear

Symbol / símbolo	Acronyms and abbreviations	Acrónimos y abreviaturas
OCDE-NEA	Organisation for Economic Co-operation and Development - Nuclear Energy Agency	Agencia de la Energía Nuclear - Organización para la Cooperación y el desarrollo Económico
P&T/ SyT	Partitioning & Transmutation Processes	Procesos de Separación y Transmutación
PDI	Potential Determining Ions	Iones determinantes del potencial
pe	Logarithm of electron concentration in a solution	Logaritmo de la concentración de electrones en solución
PHWR	Pressurized Heavy Water Reactor	Reactor de agua pesada a presión
Pu-IMF	Plutonium Inert Matrix Fuel	Matriz inerte dopada con plutonio
PUMA	Plutonium and Minor Actinides Management	Gestión de plutonio y actínidos minoritarios
PUREX	Plutonium and URanium Extraction Process	Proceso de extracción de uranio y plutonio
PWR	Pressurized Light Water Reactor	Reactor de agua a presión
PyC	Pyrolytic Carbon	Carbón pirolítico
PZC	Point of Zero Charge	Punto de carga cero
R&D / I+D	Research and Development	Investigación y desarrollo
REE	Rare earth elements	Tierras raras
RL	normalized leaching rate	Tasa de lixiviación normalizada
S/V	Surface to Volume Ratio	Relación Superficie-Volumen
SANEX	Selective ActiNide EXtraction	Extracción selectiva de actínidos
SF / CG	Spent Fuel	Combustible Gastado
SFR	Sodium cooled fast reactors	Reactores rápidos refrigerados por sodio
SLSP	Solubility-Limiting Solid Phases	Fases sólidas limitantes de la solubilidad
SSA/ SE	Specific Surface Area	Superficie específica
TD	Theoretical Density	Densidad Teórica
TGA	Thermogravimetric analysis	Análisis termogravimétrico
Th MOX	Thorium-based mixed oxide	Combustibles basados en el óxido de torio
Th/Pu MOX	Mixed oxide thorium-plutonium fuel	Combustibles basados en el óxido de torio dopados con plutonio
THOREX	Thorium Extraction	Proceso de extracción de Th
TRISO	TRi-structural ISOtropic (Triply Coated Ceramic Particle Fuel)	Combustibles tri-isotrópicos
TRU	Transuranium Elements	Elementos transuránicos
V	Granitic mineral water (Volvic ®)	Agua granítica mineral (Volvic ®)
VHTR	Very High Temperature Reactor	Reactor de muy alta temperatura
WPu	Weapons grade Pu	Pu de calidad militar
WWER	Russian Pressurized Water reactor	Reactor de agua a presión ruso
XRD / DRX	X-ray powder diffraction	Difracción de Rayos X

Summary

This dissertation is divided into six chapters to explain the developed work. Firstly it is outlined the purpose and main objectives of the study followed with an introduction in the chapter one. Second chapter relates the experimental procedure and materials. Third chapter is dedicated to explaining the main experimental results and fourth chapter to showing modelling approach to ThO₂ matrix. Conclusions are found in chapter fifth.

Introduction

Spent fuel from commercial LWRs is composed of approximately 95% uranium, 3.4% fission products (FP) and 1% Pu and minor actinides (MA) which particularly concerns due to the long term radiotoxicity, heat burden and proliferation risk. One of the main technological challenges is to achieve a sustainable development of nuclear energy. Pu and MA recycling innovative technologies are being investigated from medium and long-term perspective [1]. Reduction/elimination of the stored civilian and military Pu stocks is a strategic decision that is closely tied to spent fuel management that contributes to non-proliferation risk. Recycling strategy leads to a significant reduction of volume, heat burden and radiological protection time required to ensure a safe geological disposal of high-level wastes and, hence, to the sustainability of the nuclear fuel cycle [2].

There are two options for incinerating Pu and Minor Actinides (MA). One option represents the “once-through fuel cycle” by using Pu in current thermal neutron reactors, which basically means Light Water Reactors (LWR) via MOX fuels (based on U or Th). Another option is to use the so-called inert matrix fuel (IMF) in the existing generation of thermal reactors as the ceramic candidate, CeO₂. This fuel concept is based on a uranium free material, relatively neutron-transparent, and in which matrix a fissile phase of Pu and/or MA is embedded. This option constitutes a “partially closed fuel cycle” applying a once-through IMF irradiation prior to geological disposal; but IMF materials are also being considered for generation-IV reactors. In both cases, thorium based fuel or IMF, the irradiated fuel containing Pu will be directly stored in a final disposal after being burnt in a nuclear reactor. The consequence of this choice is that the selected material should meet some requirements: it should be able to incinerate as much Pu and MA as possible, in order to reduce the radiotoxicity and the heat source in the final storage, and must be chemically very stable to satisfy the conditions for long term storage (adequate immobilization of radioactivity in a geological disposal) [3].

Development of the Th fuel cycle, beginning with mixed thorium-plutonium fuel (Th/Pu MOX) assemblies in LWR, is essential to gain experience in Th related technologies (fuel manufacturing, irradiation and reprocessing) and as a transition step towards its use in advanced reactors [2].

Assessing the long-term radiological impact of both Th based and IMF irradiated fuels is one of the issues considering a partially closed fuel cycle. The ThO_2 chemical stability is higher than that of the UO_2 owing to the fact that ThO_2 is present in its maximum and unique stable oxidation state, Th(IV) and it is practically insoluble in groundwater. Hence, oxidative dissolution of the matrix is not an issue with thorium fuel [4]. Cerium oxide is also highly insoluble in water, but almost all the reviewed results of leaching behaviour were carried out in aggressive conditions (nitric acid) [5-7].

Objectives

The general purpose of this research is to identify and assess the physicochemical stability of ceramic matrices (CeO_2 and ThO_2) under long-term disposal conditions, after burning Pu and MA in a thermal reactor.

The following work consists in a detailed analysis study of the stability of CeO_2 and ThO_2 materials for their future management as waste. The specific objectives are focused on studying the surface reactivity of both matrices by potentiometric titrations (as input data for modelling experimental results); evaluating the chemical stability of those ceramic materials under groundwater conditions and providing quantitative data in various aqueous environments; analysing the impact of carbonates in the leached solutions; determining if there is or not congruent dissolution of Th/Pu MOX and irradiated Th/Pu MOX. Finally, modelling experimental leaching behaviour at short-term (experiments at laboratory scale) and long-term (extrapolation of the obtained results by the MAM model and thermodynamic databases available in the literature).

Experimental results

In order to model the dissolution behaviour of CeO_2 and ThO_2 , it is required to experimentally determine the surface properties of these materials (specific surface area, particle size distribution, crystallinity, surface sites density, etc.). Some of these properties are summarized in Table 0-I. Surface sites density has been estimated from potentiometric titration experiments. Previously, a well-known material such as alumina, was evaluated in order to validate the methodology. In addition to powdered CeO_2 , pellets manufactured by sol gel route were used in all the studies.

Table 0-I Characterization of CeO_2 and ThO_2 powder materials and surface site density experimentally determined.

Material	Particle size / μm	SSA (BET) / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Sites $\cdot\text{nm}^{-2}$
CeO_2	8.51 (Al) 19.1 (AA)	1.1 (Al) 5.9 (AA)	3-5
ThO_2	4.45	3.2-8.3	2-5

Several static dissolution experiments have been proposed at different conditions (pH/redox/water composition). Three leaching solutions were used (ultrapure water, natural granitic water and 20 mM NaHCO_3 -10 mM NaCl solution). Studied materials were CeO_2

(powder and pellet), ThO₂ (powder) and Th/Pu MOX pellets (doped with 3, 9 and 30% Pu). The ThO₂ pellet doped with 3% Pu was also irradiated to a burnup of 38.8 MWd·kg⁻¹ HM.

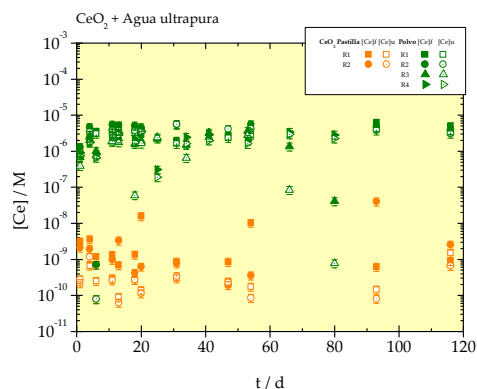


Figure 0-1 [Ce] dissolution progress in ultrapure water (MQ) with CeO₂ (powder, green), CeO₂ (pellet, orange).

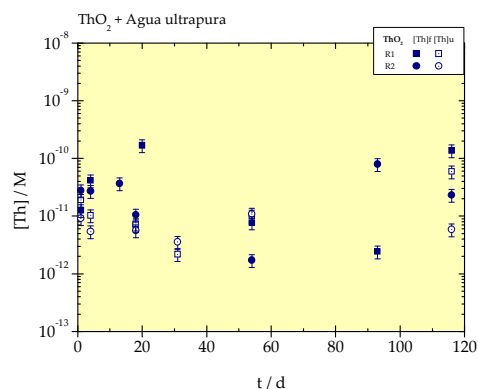


Figure 0-2 [Th] dissolution progress in ultrapure water (MQ) with ThO₂ (powder).

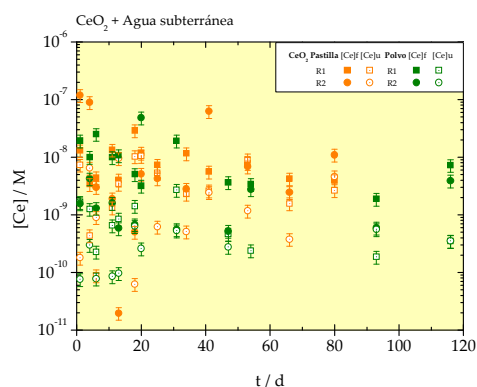


Figure 0-3 [Ce] dissolution progress in natural granitic water (V) with CeO₂ (powder, green), CeO₂ (pellet, orange).

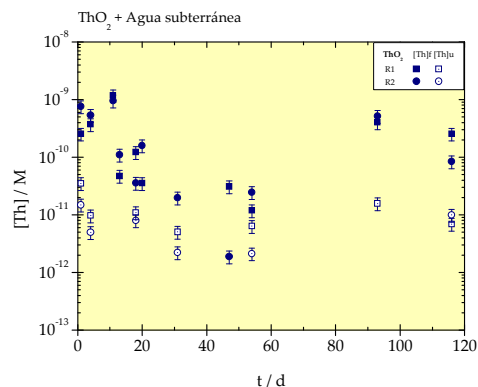


Figure 0-4 [Th] dissolution progress in natural granitic water (V) with ThO₂ (powder).

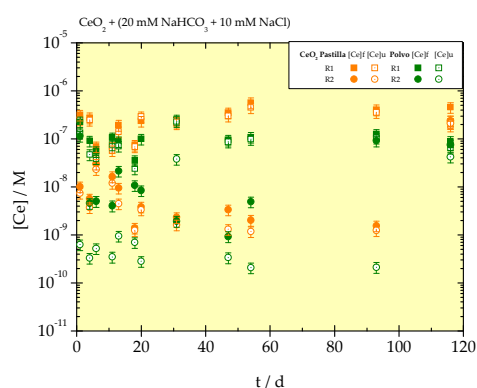


Figure 0-5 [Ce] dissolution progress in 20 mM NaHCO₃ + 10 mM NaCl media (C) with CeO₂ (powder, green), CeO₂ (pellet, orange).

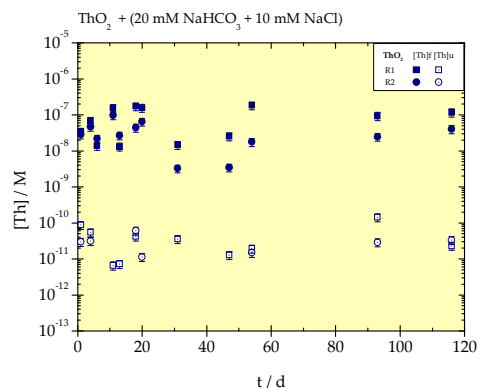


Figure 0-6 [Th] dissolution progress in 20 mM NaHCO₃ + 10 mM NaCl media (C) with ThO₂ (powder).

Figure 0-1, Figure 0-3 and Figure 0-5 show the analysis by ICP-MS of leached solutions for CeO_2 . Filled and open symbols correspond to filtered and ultrafiltered samples respectively. They were found to be slightly higher for sintered CeO_2 than powder in natural and carbonate water. Nevertheless, for ultrapure leaching media there were unexpected higher Ce concentrations probably caused by lower pH. This evidence was confirmed by theoretical solubility curves. The presence of carbonates seems not to have any relevant impact on Ce. However, the behaviour of ThO_2 (powder) is highly influenced by the presence of carbonates, with higher colloid content deduced from the concentration difference between filtered and ultrafiltered samples.

The retention ability of thorium was studied by testing Th/Pu MOX with 9% and 30% Pu content in the same leaching media as previous tests (Figure 0-7 to Figure 0-12).

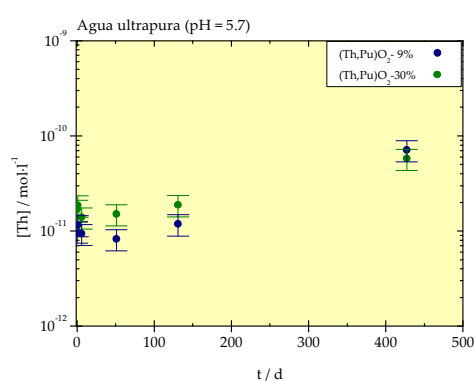


Figure 0-7 [Th] evolution corrosion ThO_2 doped with 9% (blue) and 30% (green) PuO_2 in ultrapure water.

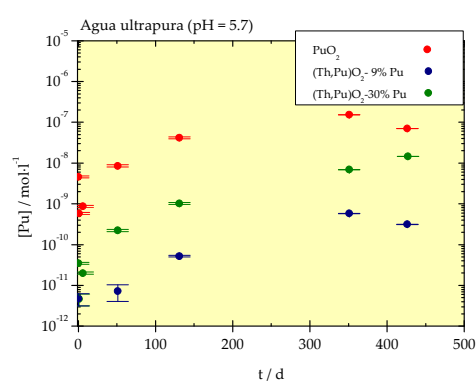


Figure 0-8 [Pu] evolution corrosion PuO_2 and ThO_2 doped with 9% (blue) and 30% (green) PuO_2 in ultrapure water.

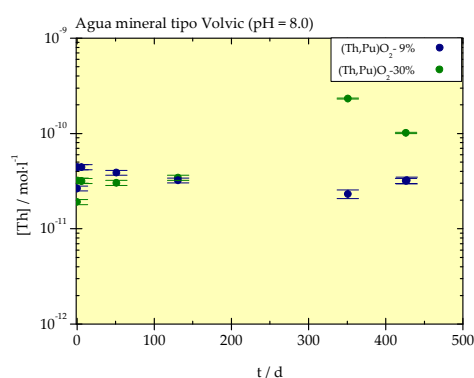


Figure 0-9 [Th] evolution corrosion of ThO_2 doped with 9% (blue) and 30% (green) PuO_2 in granitic mineral water (Volvic).

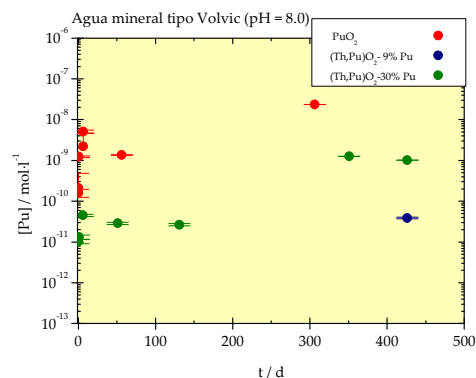


Figure 0-10 [Pu] evolution corrosion of PuO_2 and ThO_2 doped with 9% (blue) and 30% (green) PuO_2 in granitic mineral water (Volvic).

Plutonium release has shown a trend to congruent dissolution with ThO_2 matrix after a higher initial fractional release in all experiments. Higher concentrations of Th have been measured in carbonated solutions compared with ultrapure water, similar to those observed

for ThO_2 (powder); but SSA of powders is higher than sintered pellets' and hence, surface exposed to the leachant as well. So, as it could be expected, concentration is also higher until solubility limit is reached.

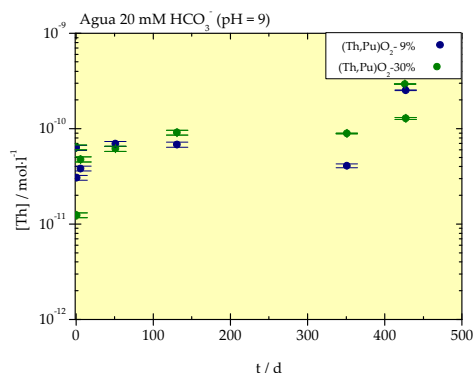


Figure 0-11 [Th] evolution corrosion of ThO_2 doped with 9% (blue) and 30% (green) PuO_2 in high carbonated water.

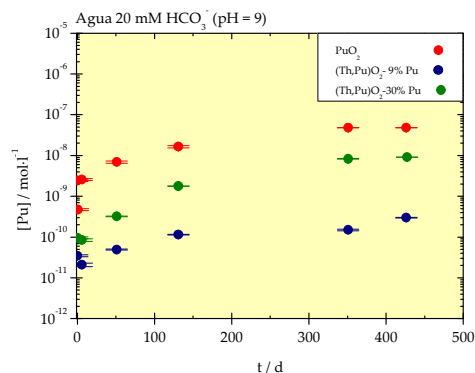


Figure 0-12 [Pu] evolution corrosion of PuO_2 and ThO_2 doped with 9% (blue) and 30% (green) PuO_2 in high carbonated water.

Concerning irradiated Th/Pu MOX with 3%Pu, carbonates have a significant effect on Th concentrations. No segregated phases have been detected by microscopy and radionuclides solubility control is defined by Th.

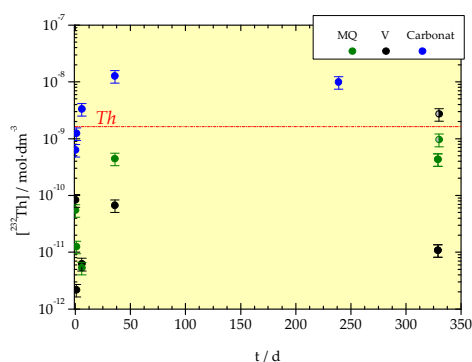


Figure 0-13 [Th] evolution corrosion of ThO_2 doped with 3% PuO_2 and irradiated in ultrapure, granitic and carbonated media.

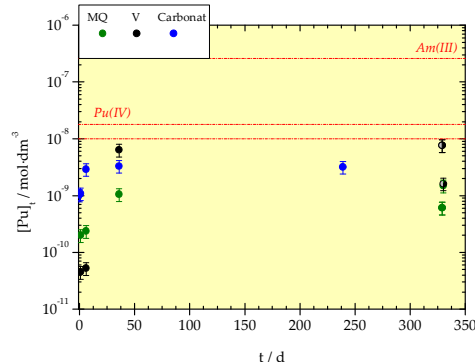


Figure 0-14 [Pu] evolution corrosion of ThO_2 doped with 3% PuO_2 and irradiated in ultrapure, granitic and carbonated media.

A relative "congruent" dissolution of Pu in thorium solid samples is confirmed.

Modelling results

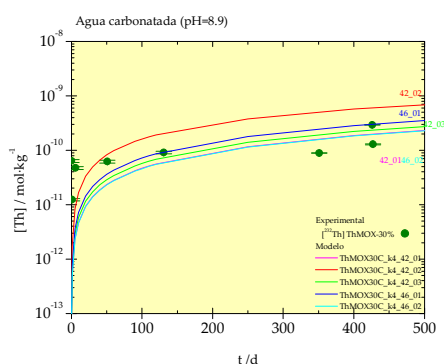
Thorium matrix has been kinetically and thermodynamically modelled as the main component of the fuel. The "Program for Chemical Kinetic Modelling" is applied to empirical dissolution results. In order to predict long term alteration four new equations and kinetic

constants have been proposed by using Matrix Alteration Model (Table 0-II). The conceptual model supporting the MAM comprises the following processes: generation of oxidants/reductants by water radiolysis, oxidation of the matrix fuel, reduction of the oxidants present in the system and dissolution of the matrix [8].

Table 0-II New ThO₂ fuel matrix dissolution kinetic equations.

EQ. n°	Reaction	K _{kinetic} (M ⁻¹ ·s ⁻¹)
120	ThO ₂ + H ₂ O → ThO ₂ (hyd)	k(120) = 1E-15 (k1 in fig.)
121	ThO ₂ (hyd) + H ⁺ → Th ⁴⁺	k(121) = 1E+01 (k2 in fig.)
122	ThO ₂ (hyd) + HCO ₃ ⁻ → ThOHCO ₃	k(122) = 1E-07 (k3 in fig.)
123	ThO ₂ + HCO ₃ ⁻ → ThOHCO ₃	k(123) = 1E-08 (k3 in fig.)

Experimental results involving ThO₂ dissolution have been compared to MAM predictions, with generally good agreement. One example is shown in Figure 0-15 and Figure 0-16, which illustrates the good correspondence between MAM predictions and measured concentrations.



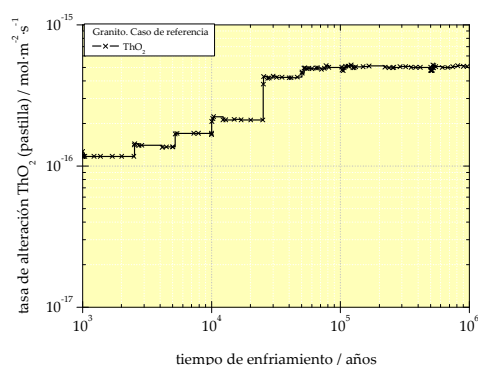


Figure 0-17 Time-dependent alteration rate calculated with the MAM for a pellet of ThO_2 in granite-clay porewaters.

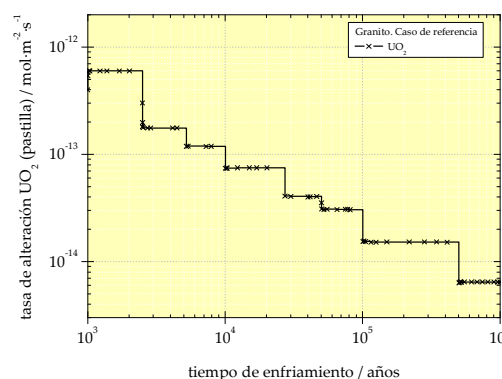


Figure 0-18 Alteration rate of the spent fuel pellet in granite reference case with a burnup of $41.5 \text{ MWd} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ U}$ [8].

The comparative extrapolation analysis of ThO_2 alteration rate suggested in this work, with those relative to UO_2 spent fuel published by Quiñones et al. [8] indicates lower dissolution rate at long times in the case of Th matrix fuel. The MAM supports the expected results. Local oxidising conditions are expected due to water radiolysis, which entails the oxidation of the uranium matrix. Also aqueous ligands in groundwater are able to form strong complexes with its major component, a circumstance that will favour the leachability of U. Oxidizing conditions are not a concern in regard to ThO_2 .

Conclusions

The obtained ThO_2 matrix aqueous stability results have demonstrated that the ThO_2 would be an excellent material under DGR conditions owing to its high chemical stability. Furthermore, being such a stable matrix with extremely low solubility, it would slow down radionuclides release to the environment.

The matrix alteration model (MAM) has been validated and tested to thorium, based on new kinetic dissolution constants and extrapolated over the period and under DGR conditions. Empirical dissolution results have been compared to MAM predictions, with generally good agreement.

Further experiments need to be done in order to know Pu redox behaviour inside the thorium matrix such as, the effect of burnup in thorium based fuels or uncertainties in the reactive fuel surface area closely related to radionuclides release in order to improve this model.

Resumen

El presente documento se divide en seis capítulos en los que se pormenoriza el trabajo desarrollado. En primer lugar se señalan los objetivos marcados en los que se detalla el alcance del trabajo, seguido por una introducción en el primer capítulo. En el segundo capítulo se exponen los materiales empleados y el procedimiento experimental. El tercer capítulo está dedicado al análisis de los resultados obtenidos a lo largo del trabajo y el quinto ilustra las aproximaciones teóricas a los resultados experimentales mediante el empleo de modelos. Finalmente, en el capítulo quinto se desglosan las principales conclusiones analizadas a partir de los resultados obtenidos.

Introducción

El combustible gastado procedente de un reactor térmico se compone de aproximadamente un 95% de uranio, 3.4% de productos de fisión (PF) y, 1% de Pu y actínidos minoritarios (AM) que preocupan particularmente por su radiotoxicidad a largo plazo, calor remanente y riesgo de proliferación. Uno de los principales retos tecnológicos es alcanzar un desarrollo sostenible de la energía nuclear. El reciclado del Pu y AM a través de tecnologías innovadoras está siendo investigado para su implementación a medio y largo plazo [1]. La reducción/eliminación de los inventarios almacenados de Pu (tanto de origen civil como militar) es una decisión estratégica íntimamente relacionada con la gestión del combustible gastado, que contribuiría a la no proliferación de armas nucleares. En el caso de la opción de reciclar el Pu y los AM, esto conduciría a una reducción significativa del volumen, calor emitido y tiempo de protección radiológica requerido para la seguridad de los residuos radiactivos de alta actividad en un repositorio, y por tanto, incrementaría la sostenibilidad del ciclo de combustible nuclear [2].

Existen actualmente dos opciones viables para incinerar el Pu y AM. La primera consiste en un ciclo cerrado de combustible empleando el Pu reprocesado en reactores térmicos, es decir, en reactores de agua ligera (LWR) utilizando combustible tipo MOX (óxidos mixtos de Pu y U o Th). Otra opción consistiría en emplear matrices "inertes" (IMF) en los reactores térmicos, como la matriz cerámica candidata CeO_2 . Este concepto de combustible se basa en una matriz libre de uranio, relativamente "transparente" a los neutrones y en cuya matriz se encuentren embebidos la fase fisil de Pu y/o AM. Ambas opciones de reciclar Pu y AM en una IMF formarían parte de un ciclo "parcialmente" cerrado del combustible, aplicando una sola irradiación a la IMF antes de ser enviada a un almacén definitivo; pero los materiales IMF también están pensados para operar en reactores de Generación IV. En cualquiera de las opciones, tanto en los combustibles basados en Th como las IMF, el combustible, después de ser irradiado en un reactor nuclear, será directamente almacenado en un repositorio adecuado. Como consecuencia de esta elección, los materiales seleccionados deberán cumplir una serie de requerimientos: deben ser capaces de incinerar la mayor cantidad posible de Pu y AM, para contribuir a la reducción de la radiotoxicidad y a la emisión de calor en su gestión final; asimismo, para garantizar las

condiciones de almacén a largo plazo (una adecuada inmovilización de radionucleídos en el repositorio), la matriz deberá ser químicamente estable y durable [3].

El desarrollo del ciclo de combustible del Th comienza con la implementación de combustibles Th/Pu MOX (mixed thorium-plutonium fuel, combustible mezcla de óxidos de Th y Pu) en reactores térmicos para obtener experiencia relacionada con las tecnologías del Th (fabricación, irradiación y reprocesado del combustible) y como una etapa de transición hacia su empleo en reactores avanzados en el futuro [2].

Uno de los aspectos considerados en un ciclo de combustible "parcialmente" cerrado es la evaluación del impacto radiológico a largo plazo, tanto de los combustibles base Th como IMF. La estabilidad química del ThO₂ es superior a la del UO₂ debido a que el ThO₂ está presente en su máximo y único estado de oxidación estable, Th (IV) y es prácticamente insoluble en agua subterránea. Por tanto, la disolución oxidativa de la matriz no es particularmente un problema en el caso de la toria [4, 10, 11]. El óxido de cerio también es muy insoluble en agua, pero en este caso, casi toda la bibliografía consultada en relación a la disolución de este material, fue llevada a cabo en condiciones agresivas (ácido nítrico) [5-7].

Objetivos

El objetivo general de este trabajo de investigación es identificar y evaluar la estabilidad fisicoquímica de matrices cerámicas (CeO₂ y ThO₂) en condiciones de almacén a largo plazo, después de haber sido incineradas junto con el Pu y/o AM en un reactor térmico.

El documento expone un análisis detallado de la estabilidad del CeO₂ y ThO₂ en su futura gestión como residuos radiactivos. Los objetivos específicos se centraron en el estudio de la reactividad superficial de ambas matrices mediante valoraciones potenciométricas (como dato de entrada necesario para la modelación de los resultados de disolución); evaluar la estabilidad química de dichas matrices cerámicas en condiciones de repositorio aportando datos cuantitativos en diferentes entornos acuosos; analizar el impacto de los carbonatos presentes en el medio acuoso en la lixiviación de ambos óxidos; determinar si existe o no congruencia en la disolución de Th/Pu MOX y Th/Pu MOX irradiado. Finalmente, modelar el comportamiento experimental frente a la lixiviación a corto plazo (escala de laboratorio) y a largo plazo (extrapolación de los resultados mediante el modelo MAM y bases de datos termodinámicos disponibles en la literatura).

Resultados experimentales

Para modelar el comportamiento del CeO₂ y ThO₂ en disolución, es necesaria la determinación experimental de las propiedades superficiales de dichos materiales (área superficial específica, distribución del tamaño de partícula, cristalinidad, densidad de puntos de coordinación superficiales, etc.) Algunas de las propiedades mencionadas se cuantificaron y se muestran en la Tabla 0-I. La densidad de puntos de coordinación se estimó a través de valoraciones potenciométricas de los sólidos. Previamente, se validó la

metodología aplicándola a un material conocido como es la alúmina. Además del CeO₂ en polvo, se estudiaron pastillas fabricadas mediante la ruta sol-gel.

Tabla 0-I Caracterización de los materiales en forma de polvo CeO₂ y ThO₂, incluido el valor experimental obtenido de densidad de puntos de coordinación.

Material	Tamaño de partícula / μm	ASE (BET) / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Puntos de coordinación $\cdot\text{nm}^{-2}$
CeO ₂	8.51 (AI) 19.1 (AA)	1.1 (AI) 5.9 (AA)	3-5
ThO ₂	4.45	3.2-8.3	2-5

Para determinar la estabilidad del ThO₂ y CeO₂ se han llevado a cabo varios experimentos de disolución en sistemas estáticos y diferentes condiciones de pH, redox y composición del agua (agua ultrapura, agua granítica natural y una solución carbonatada de composición 20 mM NaHCO₃-10 mM NaCl). Los materiales estudiados fueron CeO₂ (polvo y pastilla), ThO₂ (polvo) y pastillas de Th/Pu MOX (dopadas con un 3, 9 y 30% de Pu) obtenidas por el método sol-gel. Las pastillas de ThO₂ dopadas con un 3% de Pu fueron irradiadas hasta alcanzar un grado de quemado de 38.8 MWd $\cdot\text{kg}^{-1}$ HM.

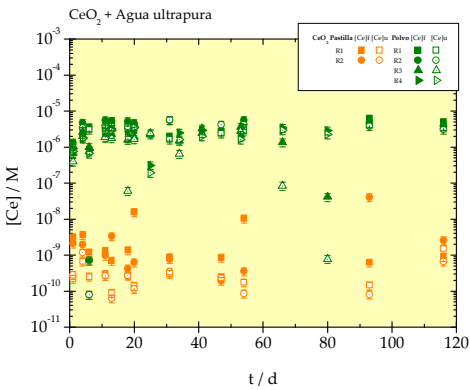


Figura 0-1 Evolución de la [Ce] en solución en agua ultrapura con CeO₂ (polvo, verde), CeO₂ (pastilla, naranja).

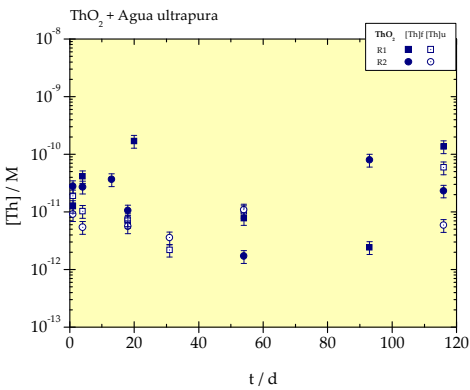


Figura 0-2 Evolución de la [Th] en solución en agua ultrapura con ThO₂ (polvo).

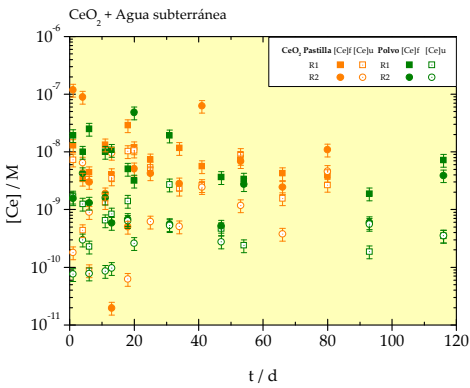


Figura 0-3 Evolución de la [Ce] en solución en agua granítica natural (Volvic) con CeO₂ (polvo, verde), CeO₂ (pastilla, naranja).

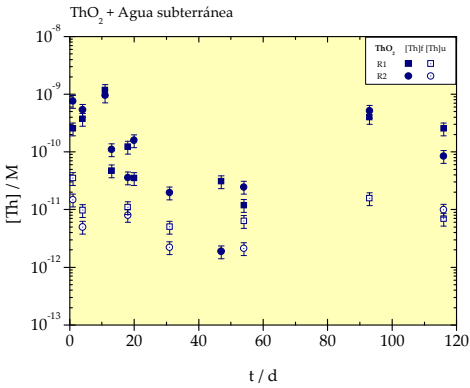


Figura 0-4 Evolución de la [Th] en solución en agua granítica natural (Volvic) con ThO₂ (polvo).

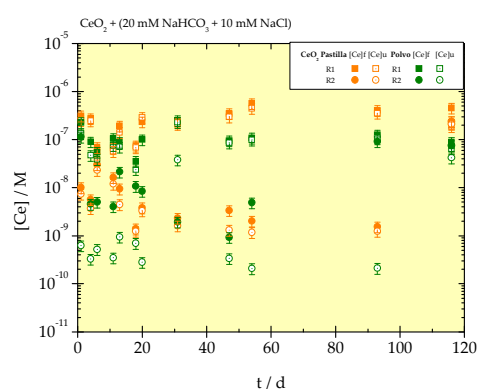


Figura 0-5 Evolución de la [Ce] en solución en medio $\text{NaHCO}_3 + 10 \text{ mM NaCl}$ con CeO_2 (polvo, verde), CeO_2 (pastilla, naranja).

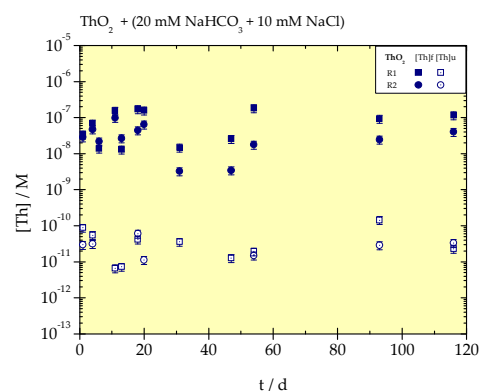


Figura 0-6 Evolución de la [Th] en solución en agua $\text{NaHCO}_3 + 10 \text{ mM NaCl}$ con ThO_2 (polvo).

La Figura 0-1, Figura 0-3 y Figura 0-5, muestran el análisis por ICP-MS de las muestras lixiviadas frente al tiempo para el CeO_2 . Los símbolos llenos y huecos corresponden a muestras filtradas y ultrafiltradas respectivamente. Se observó en los dos medios conteniendo carbonatos, una concentración de Ce en solución ligeramente superior para el material sinterizado que para el polvo. No obstante, en agua ultrapura se detectaron concentraciones de Ce disuelto más altas, probablemente debidas a un menor pH, lo cual se confirmó a través de las curvas de solubilidad teóricas. La presencia de carbonatos parece no ejercer un impacto significativo en la disolución del CeO_2 . Sin embargo, los carbonatos afectan de manera importante en el caso del ThO_2 (polvo), observándose diferencias evidentes de concentración de Th entre muestras filtradas y ultrafiltradas, lo que indica que posiblemente se produzca formación de coloides en el sistema.

La capacidad de retención de la toria se estudió a través de experimentos de lixiviación con Th/Pu MOX (dopado con un 9% y 30% de Pu) en los mismos medios que en los casos anteriores (de la Figura 0-7 a la Figura 0-12).

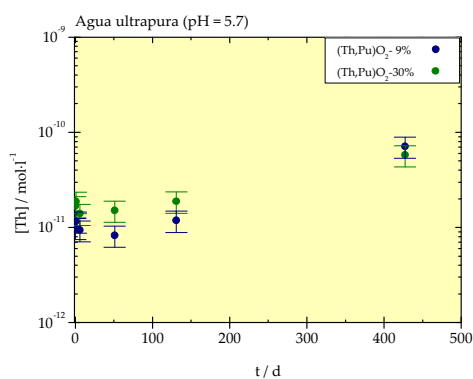


Figura 0-7 Evolución de la [Th] en la corrosión del ThO_2 dopado con un 9% (azul) y 30% (verde) de PuO_2 en agua ultrapura

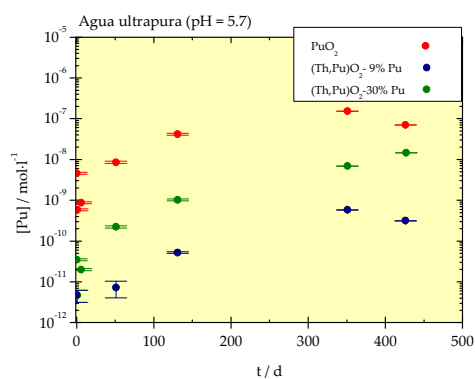


Figura 0-8 Evolución de la [Pu] en la corrosión del ThO_2 dopado con un 9% (azul) y 30% (verde) de PuO_2 en agua ultrapura

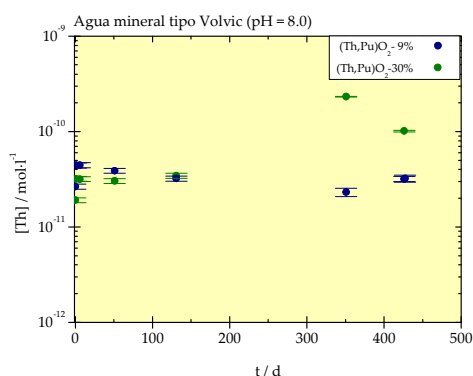


Figura 0-9 Evolución de la $[Th]$ en la corrosión del ThO_2 dopado con un 9% (azul) y 30% (verde) de PuO_2 en agua granítica mineral (Volvic)

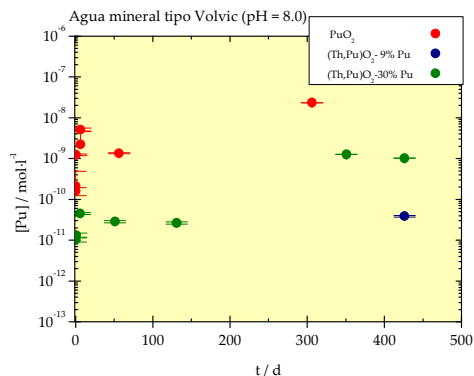


Figura 0-10 Evolución de la $[Pu]$ en la corrosión del ThO_2 dopado con un 9% (azul) y 30% (verde) de PuO_2 en agua granítica mineral (Volvic)

La liberación de Pu al medio muestra una tendencia a la disolución congruente con la matriz ThO_2 tras una fracción de liberación inicial rápida. Los valores más altos de concentración de Th se han medido en medios carbonatados para los materiales Th/Pu MOX (Figura 0-9 y Figura 0-11), con valores similares a los observados para el ThO_2 (polvo). Sin embargo, la SSA del material en polvo es mayor que la del sinterizado y, por tanto, la superficie de sólido expuesta al lixiviante también. Por consiguiente, tal y como cabría esperar, la concentración de Th en solución es también mayor, hasta que se alcanza el estado estacionario.

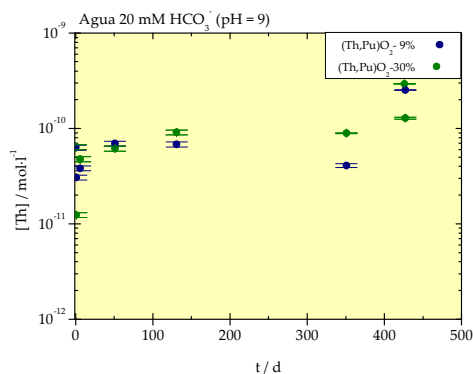


Figura 0-11 Evolución de la $[Th]$ en la corrosión del ThO_2 dopado con un 9% (azul) y 30% (verde) de PuO_2 en agua 20 mM $NaHCO_3$ + 10 mM $NaCl$

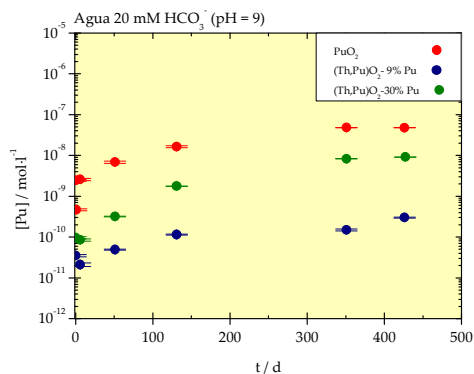


Figura 0-12 Evolución de la $[Pu]$ en la corrosión del ThO_2 dopado con un 9% (azul) y 30% (verde) de PuO_2 en agua 20 mM $NaHCO_3$ + 10 mM $NaCl$

Con respecto al Th/Pu MOX con 3% Pu e irradiado (Figura 0-13 y Figura 0-14), de nuevo se detecta una clara influencia de los carbonatos en la solubilidad del Th (Figura 0-13). En la caracterización morfológica y cristalográfica no se detectó segregación de fases por lo que, la solubilidad de los radionúclidos presentes se asume que estará controlada por la solubilidad del Th .

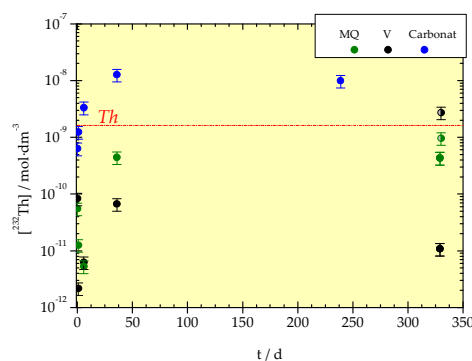


Figura 0-13 Evolución de la [Th] en la corrosión del ThO₂ dopado con un 3% de PuO₂ e irradiado en agua ultrapura, granítica y 20 mM NaHCO₃ + 10 mM NaCl

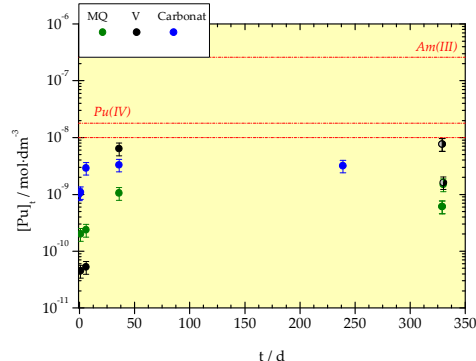


Figura 0-14 Evolución de la [Pu] en la corrosión del ThO₂ dopado con un 3% de PuO₂ e irradiado en agua ultrapura, granítica y 20 mM NaHCO₃ + 10 mM NaCl

Se confirma, a la vista de los resultados obtenidos, una disolución congruente en el caso del Th/Pu MOX.

Modelación de resultados

La modelación cinética y termodinámica de la toria se realizó por ser el componente mayoritario en la matriz del combustible. Ésta se realizó mediante el "Programa para modelación cinética de procesos químicos" ("Program for Chemical Kinetic Modelling") aplicado a los resultados de disolución experimentales. Para predecir la alteración a periodos de tiempo largos, se han propuesto tres nuevas reacciones a la base de datos con sus correspondientes constantes cinéticas a través del Modelo de Alteración de la Matriz (MAM) (Tabla 0-II). El modelo conceptual considerado en el MAM incluye los siguientes procesos: generación de especies oxidantes/reductoras debido a la radiólisis del agua, oxidación de la matriz de combustible, reducción de los oxidantes presentes en el sistema y disolución de la matriz [8].

Tabla 0-II Nuevas ecuaciones cinéticas propuestas para la disolución del ThO₂

Ec. n°	reacción	K _{kinetic} (M ⁻¹ ·s ⁻¹)
120	ThO ₂ + H ₂ O → ThO ₂ (hyd)	k(120) = 1E-15 (k1 en fig.)
121	ThO ₂ (hyd) + H ⁺ → Th ⁴⁺	k(121) = 1E+01 (k2 en fig.)
122	ThO ₂ (hyd) + HCO ₃ ⁻ → ThOHCO ₃	k(122) = 1E-07 (k3 en fig.)
123	ThO ₂ + HCO ₃ ⁻ → ThOHCO ₃	k(123) = 1E-08 (k4 en fig.)

Se ha realizado una comparación de la extrapolación con el MAM y los resultados de disolución experimentales obtenidos con el ThO₂ y se ha observado un buen ajuste entre ambos. Un ejemplo se muestra en la Figura 0-15 y Figura 0-16, que ilustran los resultados

de [Th] obtenidos con el Th/Pu MOX (30%) ensayados en agua carbonatada. El ajuste de los cálculos teóricos se aproxima bastante bien a los datos empíricos.

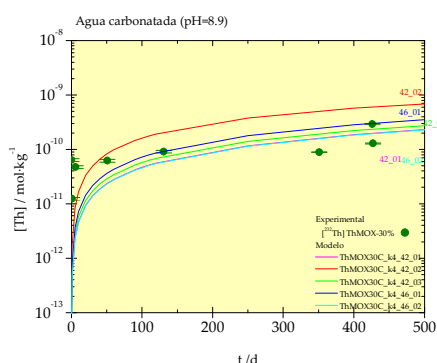


Figura 0-15 Análisis de sensibilidad de las constantes cinéticas propuestas para la alteración de la matriz de ThO_2 en un sistema abierto y agua 20 mM de NaHOC_3 . Los resultados del MAM (líneas continuas) aparecen comparados con los resultados empíricos del Th/Pu MOX - 30% PuO_2 .

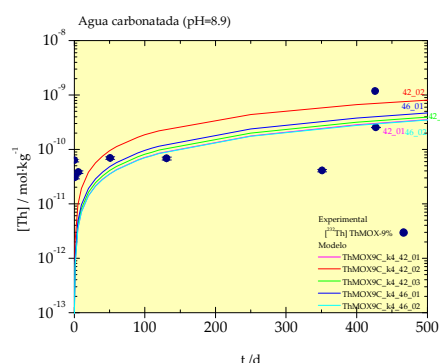


Figura 0-16 Análisis de sensibilidad de las constantes cinéticas propuestas para la alteración de la matriz de ThO_2 en un sistema abierto y agua 20 mM de NaHOC_3 . Los resultados del MAM (líneas continuas) aparecen comparados con los resultados empíricos del Th/Pu MOX - 9% PuO_2 .

Se aplicó, a su vez, el MAM para extrapolar la evolución de la disolución del Th a largo plazo, es decir, entre 10^3 años (suponiendo que es cuando se produce el fallo del contenedor) a 10^6 años (fecha prevista de clausura del repositorio, cuando se espera que la radiotoxicidad y emisión de calor del residuo hayan caído a valores por debajo de los naturales) (Figura 0-17). En los ejercicios de evaluación se ha considerado la evolución geoquímica del agua granítica en contacto con el sólido [8, 9]. La geometría de referencia considerada supone una pastilla de toria rodeada por un volumen de agua correspondiente al espacio del huelgo vaina-pastilla y pastilla-pastilla. La tasa de dosis alfa y su evolución no han sido tenidos en cuenta para el ejercicio con la toria ya que el Th(IV) es un elemento indiferente a las condiciones redox.

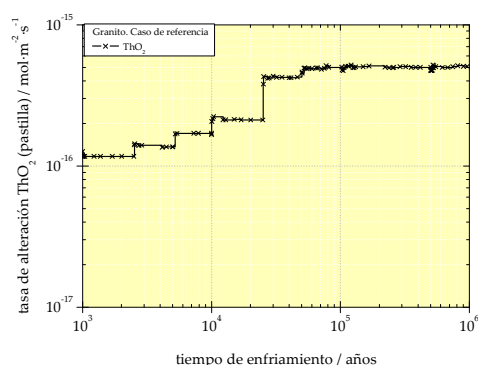


Figura 0-17 Tasa de alteración de una pastilla de ThO_2 en el caso base de referencia de granito.

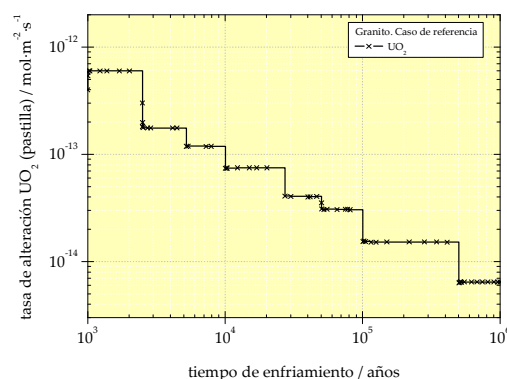


Figura 0-18 Evolución de la tasa de alteración de una pastilla de UO_2 con un grado de quemado de $41.5 \text{ MWd} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ U}$ en el caso base de referencia de granito [8]

Cuando se evalúan de forma comparativa las tasas de alteración calculadas del ThO_2 con los obtenidos para el combustible gastado tipo UO_2 publicados previamente por Quiñones et al. [8] los resultados indican una menor velocidad de alteración en el caso del ThO_2 en función del tiempo. Los resultados obtenidos con el MAM coinciden con los esperados para esta matriz cerámica. En el caso del uranio, las condiciones localmente oxidantes debidas a la radiólisis del agua, producirán la oxidación de la matriz de U cuya disolución, además, se verá favorecida por la presencia de ligandos acuosos que formarán complejos fuertes con dicho elemento. Las condiciones oxidantes no son un aspecto a tener en cuenta para el estudio del ThO_2 , lo que simplifica razonablemente su estudio.

Conclusiones

Los estudios de estabilidad de la matriz de ThO_2 en entornos acuosos han señalado que el ThO_2 sería una matriz apropiada como material para contener los residuos radiactivos en condiciones de AGP, debido fundamentalmente a su elevada estabilidad química. Además, atendiendo a su solubilidad extremadamente baja, es de esperar que en el caso de que tenga lugar la liberación de radionucleídos, esta tenga lugar de forma muy lenta.

El MAM ha sido probado y validado en la matriz de toria, en base a nuevas constantes cinéticas y extrapolado a los tiempos y condiciones de un AGP. Los resultados de disolución empíricos han sido comparados con los cálculos del MAM, con un ajuste de los datos teóricos similar al de los obtenidos experimentalmente.

Sin embargo, en el futuro queda pendiente conocer otros aspectos que determinarán el comportamiento de esta matriz como son evaluar el efecto de quemado y dilucidar acerca de las incertidumbres en el área superficial reactiva del combustible, íntimamente relacionada con la liberación de radionucleídos.

0 Objetivos

El objeto del presente trabajo de investigación es determinar y evaluar la estabilidad de las matrices cerámicas tanto para inmovilizar como para quemar Pu y los actínidos minoritarios (AM) en condiciones de un almacén geológico profundo (AGP).

En la actualidad, uno de los puntos de desarrollo de la energía nuclear [12] se centra en las nuevas matrices cerámicas para su aplicación en la fabricación de:

- Combustibles avanzados o combustibles de matriz inerte IMF en ciclos avanzados de combustible para quemar Pu y/o transmutación de AM en reactores nucleares, alcanzándose una cierta sostenibilidad en la producción energética y la reducción de los inventarios de Pu y AM procedentes del ciclo de combustible nuclear tipo UO_2 [2].
- Matrices de acondicionamiento para actínidos, lantánidos, productos de fisión (PF) y productos de activación (PA).

Además, en España el ordenamiento legal establecido (VI Plan General de Residuos Radiactivos) establece que, si bien inicialmente se considera el ciclo abierto como la opción prioritaria, es necesaria la construcción de un almacén temporal centralizado (ATC) para la gestión segura del combustible nuclear irradiado producido por las centrales nucleares (CCNN) durante su operación; se reconoce también la necesidad de estudiar y evaluar la viabilidad de nuevas tecnologías que permitan la minimización de los residuos radiactivos en su actividad y/o volumen, en particular las opciones de separación y transmutación [13].

Este estudio se basa en un escenario donde se emplea una matriz tipo ThO_2 para la incineración de Pu. Una vez se haya producido la irradiación, el combustible irradiado debería ser gestionado como un residuo radiactivo de alta actividad (RRAA, en terminología sajona HLW) en un repositorio, por lo que resulta necesario evaluar cuál será su comportamiento, es decir, realizar un análisis de riesgos sobre el comportamiento a largo plazo en un repositorio de esta matriz. Ya la UE en su IV Programa Marco incluyó el estudio del ciclo de Th y se propusieron estudios experimentales que clarificaran dichas incertidumbres [14]. El objetivo general es determinar la velocidad de alteración en condiciones naturales geoquímicas derivadas de un AGP.

En el caso de que se pudiera demostrar la estabilidad de la matriz de Th, se respondería a la pregunta de cómo llevar a cabo la inmovilización del Pu en una matriz sólida cerámica (estable y adecuada) y si el empleo de una matriz Th-MOX (combustible óxido que contiene Pu y Th) es apropiado. Por tanto, esta memoria se plantea para dar respuesta a las cuestiones suscitadas acerca de la selección de un tipo u otro de matriz para inmovilizar/almacenar actínidos [15]:

- ¿Es el ThO_2 una matriz estable en un almacén geológico profundo?

- ¿Tanto el ThO_2 como el CeO_2 son materiales *resistentes físicamente* a los efectos inducidos por la radiación ionizante (en particular, la radiación α) para las escalas de tiempo que se manejan en el caso de un AGP?

Con la finalidad de dar respuesta a estas cuestiones, en el presente trabajo la metodología desarrollada se planificó con el fin de responder a una serie de objetivos secuenciales que permitirán resolver las cuestiones anteriores y que son:

- Estudio de la reactividad superficial de la matriz. Puesta a punto de una metodología para la determinación de los puntos de reactividad superficial de óxidos de Th y Ce.
- Determinación del grado de estabilidad química de la matriz de ThO_2 en condiciones de almacén, cuando se emplea como combustible en un reactor nuclear para la minimización de los inventarios de Pu.
- Aportar datos experimentales cuantitativos de estabilidad en diferentes entornos acuosos de las matrices de ThO_2 y CeO_2 , observando el efecto de los carbonatos en la disolución.
- Análisis de la capacidad de retención, referido a la liberación de radionucleídos al medioambiente que poseen este tipo de matrices, comparadas con otras como las de UO_2 o U/Pu MOX. Dar respuesta a la posible congruencia en la disolución de dicha matriz.
- Estudio del comportamiento a corto plazo (experimentos a escala de laboratorio) y a largo plazo (extrapolación de los resultados obtenidos mediante el modelo MAM y las bases de datos termodinámicas disponibles en la literatura).

Para cumplir los objetivos propuestos en este trabajo es necesario analizar el comportamiento frente a la corrosión tanto de análogos del combustible nuclear irradiado (CI), como de material simulado dopado e irradiado en condiciones que constituirían el escenario más conservador en el caso de un repositorio de tipo granítico. Para ello se han desarrollado una serie de experimentos para determinar, de manera experimental, las solubilidades del Th y el Pu en diferentes medios en condiciones anóxicas o libres de aire. Así mismo, se han calculado las solubilidades y especiación a partir del código PHREEQC. Estos resultados han sido comparados con los existentes en la literatura.

De esta manera, será posible profundizar en el conocimiento de los procesos de alteración de este tipo de matrices aportando nuevos valores a las bases de datos utilizadas en las evaluaciones de seguridad.

1 Introduction

1.1 The Nuclear fuel cycle

Currently 30 countries around the world have 437 operating nuclear reactors for power generation. In addition there are 71 new nuclear power plants under construction in 15 countries. About 12.3% of the world's electricity is produced from nuclear technology [16]. The evolution of energy supply coming from nuclear industry is shown in Figure 1-1. This is an economically feasible source of energy, reasonably easy to obtain and does not increase environmental pollution.

Theoretical background of nuclear energy production in a nuclear power plant is basically the same for most types of reactors, and is based on splitting the atoms of certain elements. This released energy is transformed to heat producing a steam (either a gas or water) which, and at the same time, starts up a turbine system, and the electricity is produced.

The world's first nuclear reactors operated naturally in a uranium deposit about two billion years ago. These were in rich uranium ores and moderated by percolating rainwater. The 17 known at Oklo (Gabon), each of them less than 100 kWt, reached criticality (as a consequence of ^{235}U natural enrichment) and together consumed nearly 6000 kg of that uranium. Each operated intermittently at approximately 20 kWt. These natural chain reactions, started spontaneously with the presence of water acting as a moderator, carried on for about 2 million years before it finally stopped. During this long reaction period about 5.400 kg of fission products (FP) as well as 1.500 kg of Pu together with other transuranic elements (TRU) were generated in the ore. The initial radioactive products have since decayed into stable elements. A detailed study of the amount and location of these has shown that there was slight movement of radioactive wastes during and after the nuclear reactions. Pu and TRU remained almost immobile [17, 18].

Nuclear fuel assemblies are specifically designed for particular types of reactors but the principles to produce electricity from nuclear power are mainly the same for most types of conventional nuclear facilities. The principal components of a nuclear reactor are the nuclear fuel, the moderator, the control rods and the coolant. Light water reactors (LWR) are the most common type of nuclear reactor. The vast majority of nuclear fuel currently use consists of uranium dioxide pellets (UO_2) contained in a sealed tube of zirconium alloy (clad) to make a fuel rod. There are many variations in the way the rods are located in

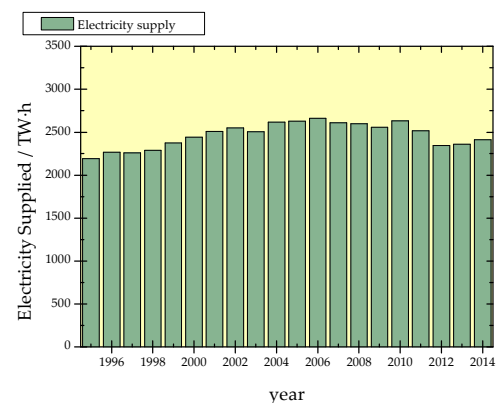


Figure 1-1 Trend in Electricity Supplied by operating nuclear reactors until 2014 (IAEA [16]).

assemblies or bundles for their use in the reactor, and improvements in both the fuel rod and assembly structure are being continuously investigated. Enrichment of UO_2 fuel in ^{235}U is between 3-5%. Other alternative fuels used are the reprocessed fuels. In these cases nuclear fuel is manufactured containing Pu in MOX fuel (Mixed Oxide Fuel) or Th / Pu-MOX [19]. In a thermal reactor, neutrons emitted during fission must first be slowed down before they can be captured by fissile nuclei and provoke further fissions. This slowing down is done by the moderator, which must be a material made of a light element, but also one that does not readily absorb neutrons, since it would remove them from the flux of free neutrons in the reactor. Light water (H_2O), heavy water (D_2O), or graphite, are commonly used as this moderator material [20]. Control rods are designed for absorbing neutrons in order to control or shut down the reactor when inserted into the core and are made of Cd, B, In or Hf. Finally, the kinetic energy, produced in the fission reactions within the fuel, is transferred as heat to the coolant and used to generate steam. The steam is used to drive the turbines which produce electricity. LWR uses ordinary water under high pressure as both the coolant and the moderator but other assemblies use gases like He or CO_2 , molten salts or liquid metal. Some of these features will lead to different classifications of reactor types: fuel type, moderator, coolant or neutron kinetics [17, 21].

1.1.1 Spent fuel radiotoxicity

The raw material for today's nuclear fuel is uranium, which is processed into a form suitable for fuel fabrication. With a melting point around 2800°C , ceramic pellets can operate at high temperatures. It also has high radiation resistance, chemical stability and low overall costs. In turn, the isotopic composition of such U is about 5% ^{235}U , corresponding to the fissile isotope, i.e. the absorption of a neutron will prompt a chain of radioactive decay as a result of the fission and/or transmutation. The fertile isotope ^{238}U is transmuted in the reactor into ^{239}Pu from ^{239}Np via decay chain. This ^{239}Pu leads to different isotopes of Pu (^{240}Pu , ^{241}Pu and ^{242}Pu), Am (^{241}Am , ^{243}Am) and Cm (^{244}Cm and ^{245}Cm) (Figure 1-12) by neutron capture. Likewise, minor actinides (MA) (Np, Am and Cm) and other Pu isotopes are also formed by a series of neutron capture reactions by ^{238}U and ^{235}U . Therefore, during its operation in the reactor, the fuel undergoes a change in its composition due to nuclear reactions (fissions, neutron capture and decay) that leads to FP, MA and activation products (AP). A number of radioactive elements (stable and unstable) are produced as a result of these compositional changes and contribute to the high radiotoxicity of irradiated fuel.

The main group of elements contributing to the radiotoxic inventory includes Pu and minor actinides (MA). In a LWR, more than 95% of the total waste mass fraction corresponds to U and short life FP, while a mass fraction around 3% corresponds to long life PF (Cs, Sr, Tc and I) and about 1 % of mass fraction consists of MA and Pu. Long-term radiotoxicity,

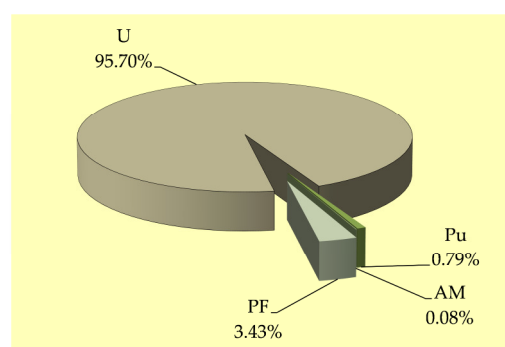


Figure 1-2 Spent fuel composition in LWR fuel irradiated $33 \text{ MWd} \cdot \text{kg}^{-1}$ [22, 23].

intrinsic heat to be dissipated and the risk of proliferation are due to Pu and MA; these are what particularly concerns for the final spent fuel management [1].

Two possible scenarios of the back end of nuclear fuel cycle can be considered about the spent fuel management: "*Open*" or "*once through fuel cycle*", defined by direct disposal of spent fuel in a repository; if spent fuel is reprocessed and partially or completely reused, it is referred to as a "*partially closed cycle*" and fully "*closed nuclear fuel cycle*". The reprocessing strategy can also be divided into two groups: first case using the Pu and the reprocessed uranium (RepU) in the current LWRs (partially closed fuel cycle); the second case corresponds to advanced strategies called "Partitioning and Transmutation" (P&T) in order to minimize the inventories of long-lived high level wastes (closed fuel cycle) with MA blankets. P&T does not substitute the Deep Geological Repositories (DGR). The remaining waste of spent fuel is stored temporarily in an interim storage before its final disposal in the DGR [24-26].

MA are major contributors to the decay heat, neutron output and radiotoxicity of spent nuclear fuel from the long-term perspective. Radiotoxicity evolution of a UO₂ fuel irradiated in a commercial reactor with an average degree of burnup (33 MW / kg U) is shown in Figure 1-2 [9]. After 100 years of cooling time, radiotoxicity will be dominated by Pu and MA role and will remain high for hundreds of thousands of years (Figure 1-3). This effect is related to the heat generated by decay in spent fuel. If Pu and MA are removed from the waste (partitioning) and incinerated (transmutation), the remaining waste loses most of its long-term radiotoxicity [25] .

Partitioning and Transmutation (P&T) is considered as a way of reducing the burden on a geological disposal; thereby, it is expected to reduce the long-term radiotoxicity as well as heat production of the nuclear waste by reducing long-term radiotoxic inventories [27]. MA can be immobilized in highly durable waste forms or transmuted to short-lived FP in advanced or fast reactors by burning them within specific type fuels [28].

Figure 1-4 illustrates, as an example, the impact of removing Pu and MA on the radiotoxicity from the waste before disposal. Pu is one the main contributor to the long-term radiotoxicity of radioactive waste. According to that, radiotoxicity would drop to values close to natural uranium radiotoxicity (reference radiotoxicity black line) at about 500 years. Eliminating Pu from waste would also improve or even diminish the safety requirements for a repository and would mitigate the long term effects of an undesirable intrusion situation. A radiotoxicity reduction can be up to a factor of 10 if all Pu is recycled and burnt and higher than 100 if, in addition, the MA are burned [1, 25, 29].

In terms of radiotoxicity decrease, proliferation resistance and economics (reduction of costs by simplifying the requirements of the repository) is of general interest to reduce Pu inventories, not only generated as a result of nuclear energy production, but also produced for military purposes (below 7%).

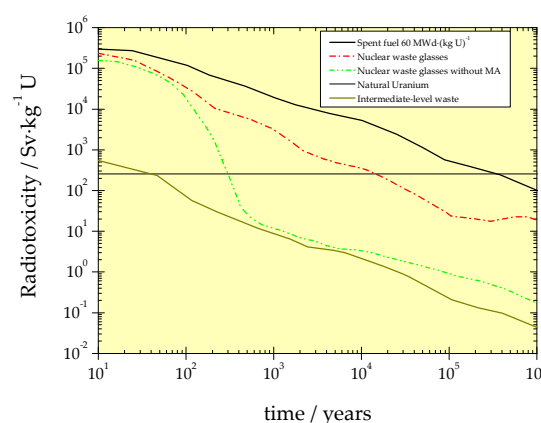
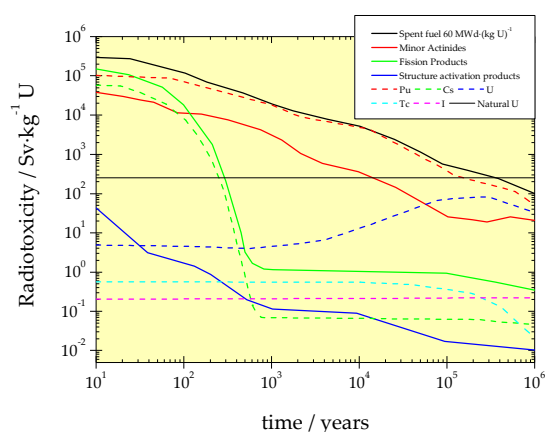


Figure 1-3 The impact of removing TRU on Figure 1-4 Radiotoxicity evolution depending on radiotoxicity of SF [30].

The definition of "weapons-grade plutonium" (WPU) is a highly enriched Pu, to over 90-95% ^{239}Pu (fissile isotope) and "reactor-grade plutonium" (or "civil-grade plutonium") is referred to below 50% ^{239}Pu . The "Non-Proliferation of Nuclear Weapons Treaty" (NPT) was signed in 1968 [31]. The signatory countries were committed to minimize the production of new Pu inventories that could be used for weapons purposes.

Currently worldwide Pu stocks are continuing to increase. Declared global stocks of civilian Pu are only for guidance (Figure 1-5), depending on what countries declare them to the IAEA and the transparency policies of each of them. Those states that already had nuclear weapons at the time of the treaty's creation (the U.S., United Kingdom, France, Russia, and China) are not subject to IAEA safeguards. For this reason those countries have more Pu stored that should be dismantled.

In Figure 1-5 values of separated worldwide Pu inventories from both reactor and weapon-grade are shown. Weapon stocks are based on IPFM (International Panel on Fissile Materials) estimates except for the USA and UK whose governments have made declarations. Uncertainties in estimated military stockpiles for China, France, India, Israel, Pakistan, and Russia are on the order of 10-30%. The Pu in India separated from SF of Heavy Water Reactors has been categorized as

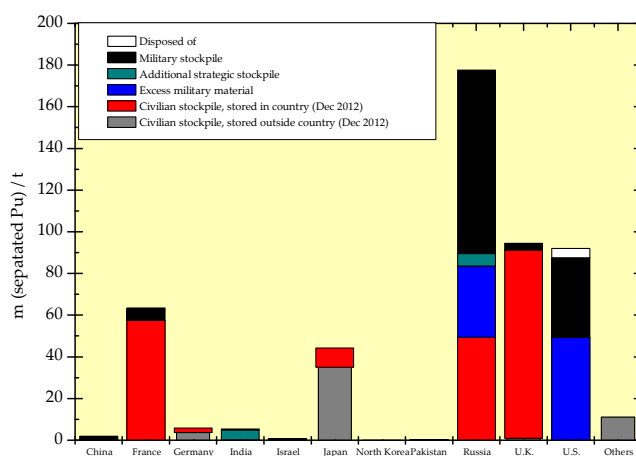


Figure 1-5 National stockpiles of separated Pu as of 2012 from both reactor and weapon-grade stored by countries with higher inventories. Overall separated Pu is estimated as 495 ± 10 t (2012) [32].

"strategic", and not to be placed under IAEA safeguards. Russia also has 6 t of weapon-grade Pu that has agreed not to use for weapons but it has not declared excess. The US has disposed 4.4t of excess Pu as waste in its underground Waste Isolation Pilot Plan (New Mexico) [32].

The UK, France, and Russia, in that order, have the largest civilian Pu stockpiles. Nations such as North Korea, Israel, India, Pakistan and China seem to have an active nuclear weapons program for Pu production and decline to provide information about their arsenals [33]. Actually, the top four are the only countries which have not subscribed to the NPT.

1.1.2 Fuel cycle scenarios

Development perspectives of nuclear power plants are optimistic in the international community towards new advances on nuclear reactors (Figure 1-6) in spite of the Fukushima accident in Japan. The increase in global energy demand and the commitment to fulfill reduction concerning global warming and greenhouse gases emission (signed in the Kyoto Treaty), suggest the necessity of developing new prototypes with innovative concepts seeking to integrate efficiency, sustainability, security and features that minimize proliferation risks in nuclear energy production.

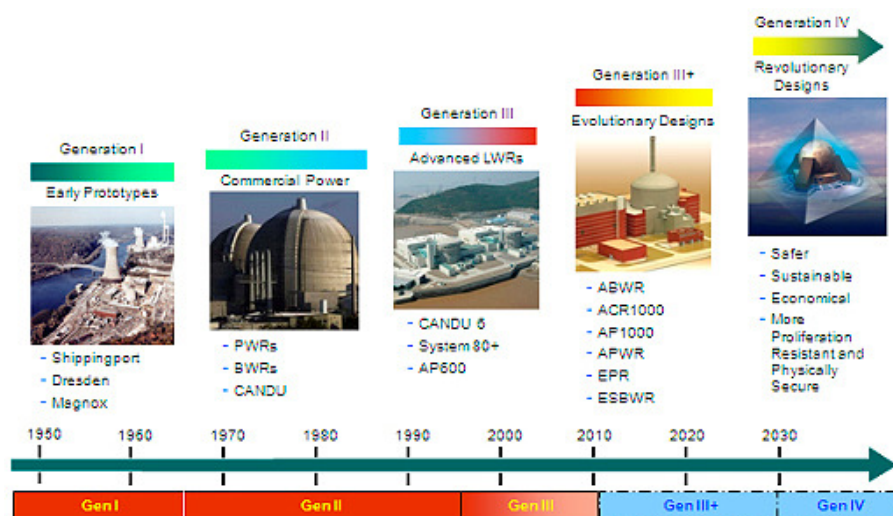


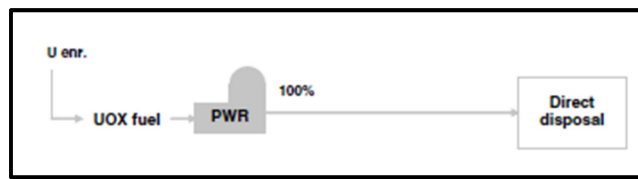
Figure 1-6 Evolution of nuclear power systems and generations offering significant advances in sustainability, safety, reliability and economics [20].

The technology of nuclear reactors has undergone a constant development since the first commercial exploitation of civil nuclear energy in the 1950s. This technological development is sorted in "generations": Generation I, II, III, III + and IV [34], each one representing a meaningful technological advance (either in terms of efficiency, cost, or safety) compared with a previous generation (Figure 1-6). However, this classification represents the current nuclear fuel cycle, mainly open and partially closed cycle.

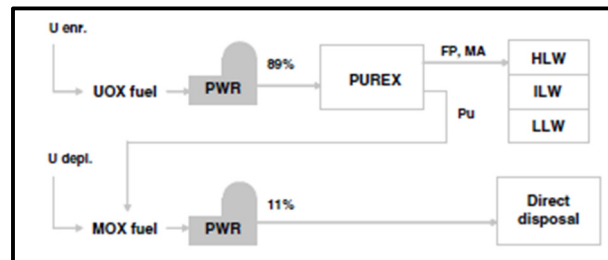
According to NEA (Nuclear Energy Agency) [24, 25, 35], the fuel cycle schemes are classified in three main families considering currently available technology and advanced

developments. Taking into account nuclear waste reduction, investment in advanced technologies and the resulting timeline for development, and implementation of the technology needs to be considered. The main conclusions of NEA are summarized in the following figures (Figure 1-7, Figure 1-8 and Figure 1-9), where eleven schemes representing the three families are illustrated, including PWR fuel cycle as reference scheme.

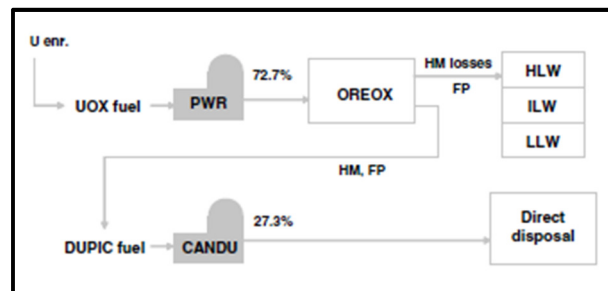
- *Family 1*, based on current industrial technology and its possible extensions, includes the current once-through fuel cycle in pressurised water reactors (PWRs) and schemes with only one fuel recycling of the fuel. The once-through fuel cycle shown in Figure 1-7-Scheme 1a will serve as the reference fuel cycle for all comparisons. Figure 1-7 -Scheme 1b represents the conventional reprocessing fuel cycle with a single recycling of the separated Pu in the form of U-Pu mixed-oxide (MOX) fuel. Figure 1-7-Scheme 1c, where Np goes with Pu, is a more proliferation resistant variant of Scheme 1b, thereby avoiding the separation of pure Pu. Figure 1-7 - Scheme 1d illustrates the DUPIC (Direct Use of spent PWR fuel In CANDU reactors - Canadian deuterium uranium Canadian reactor) fuel cycle with OREOX (Oxidation and reduction of oxide fuel) processing, which avoids any chemical reprocessing.
- *Family 2* includes schemes with partially-closed fuel cycles, all fully closed for Pu, while Np is always transferred to waste. The schemes differ, however, in the treatment of Am and Cm. All fuels are reprocessed using aqueous ("wet") methods, either PUREX, or advanced PUREX if minor actinide separation is involved. The study shows that these schemes are effective for Pu managing, but cannot qualify as transmutation strategies (defined as strategies that meet the customary hundredfold TRU reduction goal). Partially-closed fuel cycles cannot achieve high TRU reductions but they are reasonably easy to implement and are useful for reducing the amount of Pu and MA disposed of in the repository. Schemes 2a and 2cV in Figure 1-8 represent two plutonium burning strategies based on either PWRs or FRs. The continuous Pu recycling in Figure 1-8 -Scheme 2a demands a special MOX fuel with enriched uranium (MOX-EU) to compensate for the degradation of the Pu isotopic composition in the thermal neutron spectrum of the PWR. In Scheme 2c in Figure 1-8 the fraction of FRs could be reduced by incorporating one or two intermediate PWR-MOX stages between the PWR-MOX and the FR. Schemes 2b and 2c in Figure 1-8 include Am burning in addition to the Pu burning. Am is recycled either homogeneously in PWRs using a special Am-loaded MOX-EU fuel, or heterogeneously in FRs using moderated target assemblies which may possibly be directly disposed after irradiation. The concept of recycling MA in moderated target assemblies is described in [36]. An additional processing step is required to separate Am from Cm .



Family 1- 1a)



Family 1- scheme 1b) and 1c)



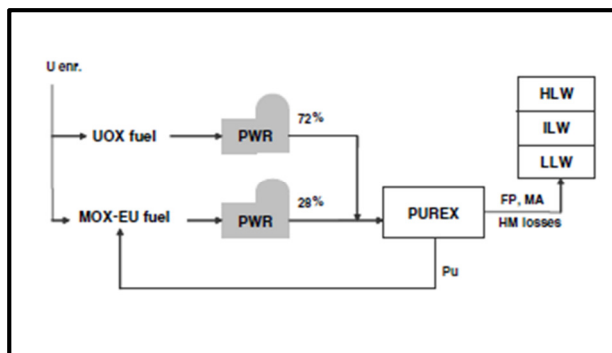
Family 1- scheme 1d)

Figure 1-7 Schemes based on current industrial technology and possible extensions (Family 1). Scheme 1a) "Once-through fuel cycle" or open cycle. Reference fuel cycle. Scheme 1b) "Conventional reprocessing fuel cycle" Pu is recycled once in the form of MOX and 1c) avoids the separation of pure Pu by recycling the Np together with the Pu. Scheme 1d) "DUPIC fuel cycle" PWR spent fuel is reused in CANDU HWR while preventing any chemical reprocessing.

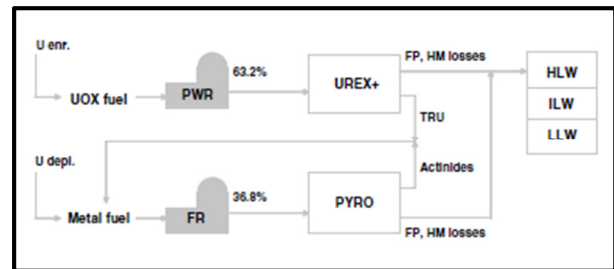
- A key feature of *family 3* is that the advanced reactors have fully-closed fuel cycles, meaning that all actinides are recycled continuously until they fission. As only reprocessing losses go to waste, fully-closed fuel cycles produce nearly actinide-free waste. The fuels are reprocessed using aqueous (UREX+ and advanced PUREX) as well as pyrochemical ("dry") reprocessing methods. Schemes 3a and 3b in Figure 1-9 are representative of two alternative P&T approaches, the integral fast reactor (IFR) system [37], based on critical TRU burners, and the double strata system [38, 39] which burns the MA in a dedicated ADS. In the IFR system, Pu and MA are co-processed; in the double strata system, Pu and MA are handled separately. In the latter, all Pu is managed in conventional, MOX-fuelled LWRs and FRs. By avoiding a pure Pu stream, Figure 1-9- Scheme 3a features high proliferation resistance, whereas Figure 1-9- Scheme 3b is unique in that it maximises electricity production in conventional reactors (LWRs and MOX-fuelled FRs). Figure 1-9- Scheme 3b

also includes a variant of the double strata system that circumvents the MOX-FR stage by transferring the Pu from the MOX-PWR stage directly to the ADS fuel cycle. This may be attractive for countries without a FR programme, but implies a three times higher investment in ADS technology. Figure 1-9- Scheme 3c is representative of two all-FR strategies based on either Gen-IV gas cooled fast reactors (GFRs) with carbide fuel or European fast reactor (EFR) -type sodium-cooled fast reactors with minor-actinide loaded MOX fuel. In this case, the concept minimizes the actinide losses to waste while simultaneously maximising the uranium resource utilisation. In the FR-MOX, the uranium is recovered from the irradiated fuel, but not recycled. This means that the fuel cycle of the FR in Figure 1-9- Scheme 3c is not fully closed for U as in GFRs with carbide fuel. It should be noted that the closure of the fuel cycle also for U would influence the U mass balance, but would not affect significantly the other characteristics of the scheme [34].

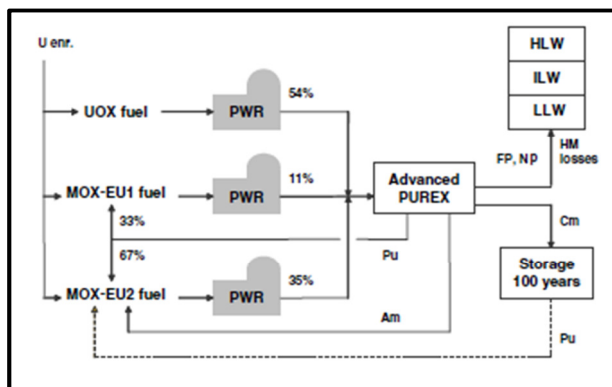
Furthermore, Gen IV reactors operating at high temperature would take advantage of H₂ generation to be used in other fields, including desalination, in addition to other applications [20, 34]. However, FRs also have specific technical challenges, particularly related to safety, physical protection and non-proliferation, and, of course, the economy. All these issues are being examined in Generation IV systems coordinated by the International Generation IV Forum (GIF) (Table 1-I) . Currently six types of Gen IV systems are being considered. Four designs are FRs, one is a thermal neutron reactor (VHTR-Very High Temperature Reactor) and one is a supercritical water reactor (SCWR- Supercritical Water Reactor), which may be operating either as thermal reactor or as fast neutron spectra. Although commercial operation of Generation IV systems is not expected before 2040, R&D effort is ongoing.



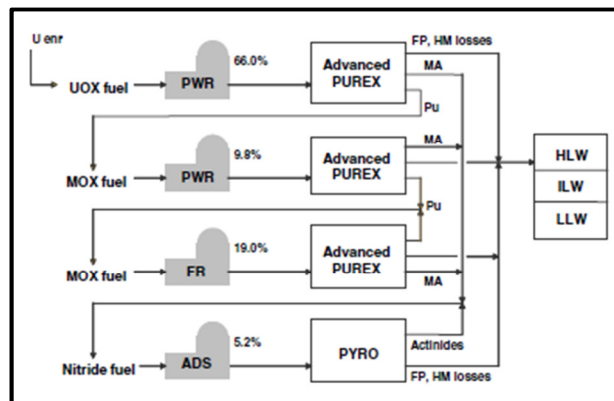
Family 2- scheme 2a)



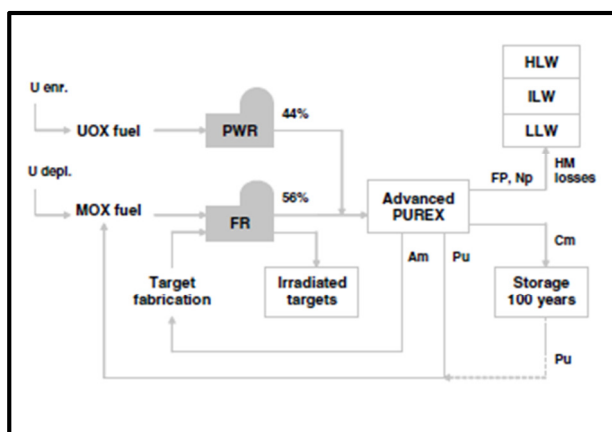
Family 3- scheme 3a)



Family 2- scheme 2b)



Family 3- scheme 3b)



Family 2- scheme 2c)



Family 3- scheme 3c)

Figure 1-8 Schemes with partially closed fuel cycles (Family 2). Scheme 2a "Plutonium burning in LWR" requires MOX fuel with enriched U (MOX-UE). Scheme 2b "Plutonium and americium burning in LWR" requires two types of MOX-UE fuel as well as Am-Cm separation. Scheme 2c "Heterogeneous americium recycling" where Am is recycled in targets which are disposed after irradiation.

Figure 1-9 Schemes with fully closed fuel cycles (Family 3). Scheme 3a "TRU burning in FR". Based on IFR concept, avoiding any separation of pure Pu. Scheme 3b "Double strata fuel cycle" burns all Pu in conventional LWRs and fast reactors [1, 39]. Scheme 3c "All-FR strategy" based on Gen-IV GFR and a variant based on EFR using MOX fuel reprocessed by UREX+.

Table 1-I Summary of Generation IV systems foreseeably in operation between 2015-2030 [40].

System	Neutron spec.	Coolant	T / °C	Fuel cycle	MWe
VHTR (Very high temperature gas reactor)	Thermal	He	900 - 1000	Open	250-300
SFR (Sodium-cooled fast reactor)	Fast	Na	550	Closed	30-150, 300-1500, 1000-2000
SCWR (Supercritical water-cooled reactor)	Thermal/ Fast	Water	510-625	Open/Closed	300-700, 1000-1500
GFR (Gas-cooled fast reactor)	Fast	He	850	Closed	1200
LFR (Lead-cooled fast reactor)	Fast	Lead	480-800	Closed	20-180, 300-1200, 600-1000
MSR (Molten salt reactor)	Epithermals	Fluorine salts	700-800	Closed	1000

All the aforementioned means that FRs may have higher power density and become more compact than thermal reactors, consequently reduction of building materials is obtained. The key reason is that FRs operate in a more energetic neutron spectrum thus can easily transform ^{238}U (in the fuel) to Pu via fast neutron capture. Spent fuel discharged from the reactor can be reprocessed to extract Pu, and then Pu is recycled into new fresh fuel. FRs can be designed to produce more Pu from ^{238}U . These kinds of settings are known as Fast Breeder Reactors (FBRs). Therefore, FBRs would offer the chance to develop a true "closed fuel cycle" which involves an iterative recycling together with reprocessing of SF in order to remove fissile material. In line with this, a sustainable cycle can be achieved compared with most of today's thermal reactors in which SF is considered as waste in an "open fuel cycle" [20, 40].

Most of the existing nuclear power plants were originally designed for an operating lifetime between 30-40 years. However, investing in system improvements, structures and components, nuclear reactor lifetime could be extended through license extensions of 40-60 years. Some components basically wear out, corrode or degrade to a low efficiency. Obsolescence is a second concern, i.e. analogue instrumentation and control systems are integrated in oldest reactors. Thirdly, material properties may degrade over time when exposed to high temperature conditions and neutron irradiation.

Environmental protection has led to an increased concern for the development of effective and sustainable management of energy; this circumstance affects the development of nuclear technology, in particular radioactive waste management [1].

1.2 Pu and Minor Actinides management. Partitioning and transmutation

As a consequence of the potential benefits of high level radioactive waste management, one of the major R+D+i developments of nuclear technology is the future of Pu and MA (Np, Am and Cm), for which there are basically two strategies. One option is to

reprocess the spent fuel in existing reprocessing plants and transmutation ("incinerate" to transform into short-lived products) minimizing waste to be managed. Another option, a more widespread until now, is to postpone the re-use of the Pu and MA by putting irradiated fuel in an interim storage. The availability of different types of reactors determines the time scales for the present, medium-term or long-term future re-use of Pu. Current commercial reprocessing plants are all designed to separate the plutonium remaining at discharge for re-use [41].

The decision about recycling Pu generated in thermal reactors is a strategic decision for a utility that is closely tied with spent fuel management strategy. In Spain, in the 6th General Radioactive Waste Plan (GRWP), even though the underlying proposal is focused on the "limited temporary storage followed by a definitive disposal facility", it is considered as a strategic line to study the "feasibility of new technologies, in particular the possibilities for partitioning and transmutation"[13].

Historically, the motivation was to recover enough Pu to enable a build-up of fast reactors, which were expected to be deployed as U reserves became scarce and prices rose. For a variety of reasons, but principally the low price of U ore, fast reactors have not yet been deployed commercially and projected time scales for doing so have been put back everywhere. Fast reactors are nevertheless still judged by many to be the most promising for long-term sustainability. Until fast reactors are deployed commercially, the issue of how best to manage plutonium arising from existing reprocessing plants remains [41].

There are several technological options for reusing Pu. Consumption efficiency depends on the origin of Pu and burnup [42]. The reference is to reuse Pu on existing LWR. At present, plutonium is partly re-used in the form of mixed oxide (MOX). On an industrial scale this technology is already implemented by the partial charge of the nucleus with MOX in PWRs. About 10% of the reactors worldwide have a license to use MOX, mainly for a 33% loading with MOX and 63% with UOX [43]. This is partly a consequence of the high manufacturing cost of this type of fuel. In 2006 about 180 tonnes of MOX fuel were loaded into over 30 reactors (mostly PWRs) in Europe and the number of reactors using MOX fuel is expected to increase. The number of MOX fuel assemblies reloaded demonstrates that plutonium recycling in LWRs has reached industrial maturity. Higher MOX loadings (up to 100%) are being investigated and their feasibility has already been demonstrated [44, 45]. The accumulated knowledge and experience is sufficient to be regarded the use of MOX in all types of light water moderated thermal reactors as a fully established option with low technical risk. Other technical options have been investigated which may offer advantages relative to MOX (plutonium) as it is practised today. These include 100% MOX-fuelled LWRs [45], advanced fuel assembly designs for LWRs, high-moderation LWRs, low-moderation LWRs and high-temperature gas-cooled reactors (HTRs) [41].

Non-conventional fuel options include thorium fuels, where a thorium compound is used to contain the Pu and inert matrix fuels (IMF), where the matrix is in the form of a material which does not undergo nuclear transformations (in particular, does not breed new fissile material). Some of these options represent small extrapolations from current technology, while others are more innovative and would require longer to fully develop [41]. The main objective of IMF designs is to improve the net Pu consumption by eliminating

fertile production of fresh Pu from ^{238}U captures. A further advantage of these designs is that the production of MA per unit mass of Pu consumed is reduced [41, 46]. Some of the inert matrix materials under consideration also have the advantage, in the context of Pu disposition, of being very stable in a geological repository. It is therefore envisaged that such IMF might be the ideal vehicle for maximising the destruction of Pu with single recycling and effectively encapsulating the remaining Pu in a repository, together with FP and other TRU [41].

Based on the analysis performed by the National Nuclear Laboratory in the UK, in the case of a Th/Pu MOX assembly in a PWR with 12 weight % initial Pu loading and irradiated to $50 \text{ MWd}\cdot\text{kg}^{-1}$ is estimated that the amount of ^{239}Pu is reduced to about one-third of its initial inventory and total Pu to about half". Also the fissile quality of the Pu at discharge is therefore exceptionally low, well below the level at which it would realistically be attractive for weapons use [47].

In the concept of open fuel cycle, high burnup also enhances proliferation resistance of the fuel cycle. Increasing the burnup of conventional UO_2 fuel from currently common $50 \text{ MWd}\cdot(\text{kg U})^{-1}$ to $100 \text{ MWd}\cdot(\text{kg U})^{-1}$ may reduce the Pu production rate by about 35%. Also, utilization of Th in the seed-blanket once through fuel cycle reduces Pu generation rate by a factor of 2 or 3 in comparison with conventional UO_2 fuel cycle, as will be discussed below [48, 49].

1.2.1 Partitioning strategies

Scientific and technological improvements on partitioning and transmutation of Pu are further studied than in the case of MA as mentioned in the previous section. At the moment there are different partitioning strategies. Regarding hydrometallurgical routes, the PUREX process (Plutonium and URanium EXtraction) [51] is completely established on an industrial scale. In PUREX process, Pu and U are separated from SF. Processes DIAMEX (DIAMide EXtraction), SANEX (Selective ActiNide EXtraction) and GANEX (Group ActiNide EXtraction) are in process of R&D [29, 52-55] (Figure 1-10); those selective extractions are focused on MA in order to be included on fully "closed cycles". As a result the waste would be formed by FP (with lower half-life than MA). All these selective extraction systems are being investigated both internationally and within different R&D EU Framework Programmes [54, 56-60]. The final objective is to improve yields and stability of the extractant molecules.

Alternative processes to aqueous extraction are also being investigated, particularly those involving pyrochemistry. These processes are more specifically dedicated to the reprocessing of transmutation targets (hardly soluble in aqueous nitric acid solution) and some innovative fuels,

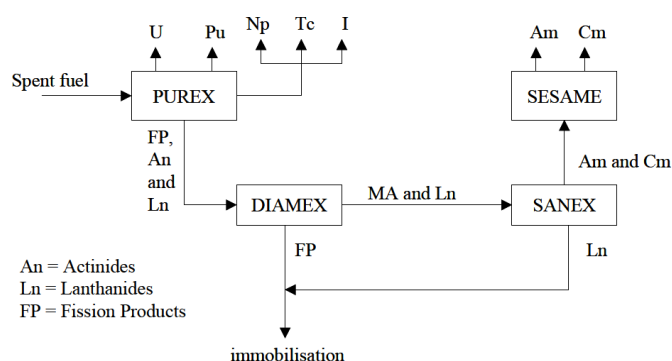


Figure 1-10 European partitioning strategy [29, 50]

such as thorium oxides for advanced reactors [25]. This research has been undertaken by the European projects [57].

1.2.2 Transmutation technologies

1.2.2.1 Recycling Minor Actinides in Light Water Reactors

Considering a "*partially closed fuel cycle*" it is possible to separate Pu together with U for their use in conventional nuclear reactors (LWR and PWR) by MOX fuel such as $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$, $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ and $\text{PuO}_2\text{-ThO}_2$ [29].

The viability of MA recycling in LWR has been evaluated as MOX fuel, although from an economic viewpoint, it is difficult to justify because of its important fabrication costs and some required changes in the design. Currently only U and Pu are recovered [1, 25, 44, 61]. Th/Pu MOX fuel cycle will be explained in more detail in section 1.2.4.

Advanced fuel design concepts are being investigated for PWRs in order to optimize utilization and reduction of Pu stockpiles [41]. Inert matrix fuel (IMF) or thorium based fuel concepts have been proposed in order to minimize the number of MA containing fuel pins [15, 62] and maximize the MA transmutation rate, since no additional actinides are generated in minor actinide fuel pins. A number of IMFs have been examined, including zirconia, zirconium nitride, and spinel. APA (Advanced Plutonium Assembly) and APA-DUPLEX are an alternative design to MOX fuels in PWRs developed by the CEA [63]. It is a dual design incorporating both conventional UO_2 fuel rods and Pu-bearing fuel rods within a single assembly. The innovative $(\text{Pu,Ce})\text{O}_2$ pellet fuel material will require extensive performance testing, including irradiation tests [25, 41].

1.2.2.2 Recycling Minor Actinides in Heavy Water Reactors

HWR, such as the Canada Deuterium Uranium (CANDU) reactor, have been tested to recycle actinides. There have been investigations to evaluate at least partial transmutation of actinides generated in LWRs using HWR [64]. This partial transmutation in HWR will improve fuel utilization and at the same time reduce the radiological toxicity inventory in storage. The direct use of LWR spent fuel in CANDU reactors has also been proposed. In a DUPIC cycle, LWR spent fuel is mechanically refabricated into CANDU fuel for additional burnup [65, 66]. The utilization of LWR spent fuel in conjunction with thorium has been evaluated for its application in CANDU reactors [1, 67].

1.2.2.3 Recycling Minor Actinides in High Temperature Gas cooled Reactors

Another possibility would be the High Temperature Gas cooled Reactor (HTGR). The HTGR is also considered useful for incineration of Pu and MA, due to its unique and incomparable safety features, as well as to the attractive incentives offered by coated particle fuel [68]. There are two general designs for thermal spectrum He gas cooled reactors: the modular-HTGR and the pebble bed -HTGR. Both reactor types use a basic

fuel concept based on dispersion of coated particles in graphite. The modular -HGTR uses massive prismatic graphite blocks containing cooling channels and is conventionally refuelled, while the pebble bed-HTGR uses a moving bed of spheres with a continuous on-line refuelling mechanism. The core is comprised of approximately 360000 spherical fuel pebbles, each containing approximately 11000 individual microspheres. Both pebble bed and prismatic designs incorporate as a primary design feature coated micro fuel particles, commonly known as TRISO (Triple Isotropic coated particle) fuel particles, which consist of fissile material (usually U as oxide, carbide or oxycarbides) surrounded by a coated ceramic layer of silicon carbide for structural integrity, and then by pyrolytic graphite. The detailed structure of the TRISO microsphere and overall pebble dimensions are illustrated in Figure 1-11.

In the 6th Framework Programme of the European Commission (2006–2009), a project called 'PUMA' (Plutonium and Minor Actinides Management by Gas Cooled Reactors) was initiated and its objective was to provide additional key elements for the utilization and transmutation of Pu and MA in current and future HTGR designs, thus contributing to the reduction of Pu and MA stockpiles [1].

The pebble bed reactor was first developed in Germany [69]. An experimental reactor (AVR), operated from 1966 to 1988, and a full scale power station, the Thorium High Temperature Reactor (THTR-300), was also constructed. The South African reactor (Eskom) has been developing a 110 MW(e) pebble bed modular reactor. The performance of gas cooled, graphite moderated, high temperature pebble bed reactors has been evaluated for a wide range of operating conditions and fuel cycle options including the thorium cycle [70]. The prismatic high temperature gas cooled reactor was developed in the United States. The 40 MW(e) Peach Bottom-1 plant operated from 1967 to 1974 and the 330 MW(e) Fort St. Vrain plant operated from 1979 to 1989 [1]. The actinide burnup potential for the prismatic gas cooled reactor is similar to that of the pebble bed reactor cycle [1].

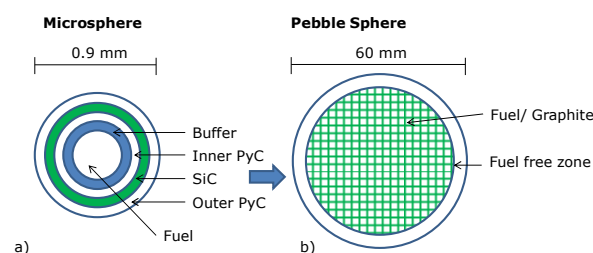


Figure 1-11 Schematics of a nuclear fuel as TRISO microparticles (a) which may be included in an pebble-sphere design for HTR (b)

Some development has taken place in the area of gas cooled thermal spectrum reactors for transmutation. Very high burnups of fissile material have also been obtained using TRISO coated Pu mixed with carbon and in U and Pu mixed with Th. TRISO coated uranium carbide and uranium oxycarbide fuels have been successfully irradiated to burnups exceeding 75% fission of initial metal atoms and highly enriched UC_2 in the Fort St. Vrain reactor. Irradiation in the 1970s indicated that high burnup can also be achieved for TRISO coated plutonium fuel. Irradiation of TRISO coated plutonium fuels was carried out in the Peach Bottom-1 high temperature gas cooled reactor. These irradiations showed that essentially all fissionable Pu could be fissioned, and that 65– 75% of all Pu isotopes could be burned. The Peach Bottom-1 tests showed

that for plutonium oxide fuel with an O/Pu atom ratio of 1.68, fuel behaviour was good. The TRISO coated oxide kernels containing 3Th/1Pu performed well under conditions in which essentially all fissionable Pu was fissioned [1].

1.2.2.4 Recycling Minor Actinides in Fast Breeder Reactors

Pu and MA can be recycled in fast reactors. MA and even-mass isotopes of Pu may not be attractive as fuel for thermal reactors since they have unfavourable ratios of fission to capture. These same materials, as well as odd-mass isotopes of Pu, are fissionable in fast spectrum, where the fission to capture ratio is much more favourable [1, 40]. FBRs require much higher fissile enrichment, i.e. in the 20–30% range, compared to 3–5% in thermal spectrum reactors. Fast spectrum reactors can operate as breeders or burners, or in a self-sufficient break even mode [1]. This scenario represents a Gen IV solution for sustainable nuclear energy production with waste minimization [25].

There are different developments of FBRs [1]:

- Sodium cooled fast reactors (SFR) including PHENIX reactor in France . SFRs operate with both ceramic (oxides, carbides and nitrides) and metallic fuels. Many tests have been carried out in countries such as USA, Russia, UK, Germany, Japan and India as well.
- Gas cooled fast reactors (GFR). The gas cooled fast reactor is proposed as a Gen IV reactor concept combining the advantages of thermal spectrum, HTGR (such as efficient direct conversion with a gas turbine and the potential for application of high temperature processing heat) with the sustainability advantages that are possible with FBRs, including the ability to fission all actinides and the potential for breeding. Two categories of fuel have been proposed: novel honeycomb fuel plates and dispersion fuels. Both of these fuel types are based on silicon carbide as an inert material. Fissile phase for GFRs fuels is at an early stage owing to two factors: core neutronic and irradiation performance.
- Lead cooled fast reactors (LFR). Lead is another liquid metal coolant option for FRs. The most developed LFR concept is BREST (Russia). The advantage of lead is its high melting temperature, 327 °C which would allow higher operation temperatures than SFR. LFRs have the same capability of MA transmutation as other FRs.

1.2.2.5 Recycling Minor Actinides in Accelerator-Driven System

The Accelerator-Driven System (ADS) are sub-critical reactors, i.e. fission is produced without reaching criticality and therefore it is possible to interrupt the reactor operation in case of failure of the nuclear fission source [22].

ADSs comprise two components: a proton accelerator and a subcritical reactor. High energy protons from the accelerator impacting on a Pb target produce spallation neutrons, which can be used for MA transmutation. Since such spallation neutron sources are expensive to produce, the spallation source is surrounded by a subcritical assembly, where additional neutron multiplications occur. The subcritical assembly operates very close to criticality to maximize neutron multiplication. This design has potential advantages in comparison with critical reactors such as various fuel compositions are acceptable.

Within the EUROTRANS Integrated Project, is to study the behaviour of Mo based cermet non-uranium fuel for ADS application loaded with Pu and Am for irradiation programmes in Phenix (France) and HFR-Petten (the Netherlands).

In any case, the last purpose of "recycling" MA would be to minimize the amount and radiotoxicity of waste which would be disposed. Long term waste management of MA would be storage in some appropriate matrix containing actinides. The final strategy would be conditioning the MA embedded in stable matrices over time not only to radiation effects, but also chemically durable caused by environmental effects and, suitable for DGR [15]. The need for geological disposal remains in spite of "closed nuclear fuel cycle" and the role of P&T.

1.2.3 Inert matrices for the transmutation of Pu and Minor Actinides

There are two basic strategies for the disposition of the actinides: to transmute the actinides using nuclear reactors or ADS or to sequester the actinides in chemically durable, radiation resistant materials that are suitable for geologic disposal [15]. Depending on the policy designed for Pu and MA management materials requirements will be different .

"Inert" concept means that thermal neutron absorption cross-section of the elements constituting the matrix should be low. IMF requirements are related to the term "durability" owing to irradiation or physicochemical processes. The following criteria were used to select IMF to be studied in more detail [15, 71, 72]:

1. Allowing a high density of fissile element.
2. Good compatibility with coolant (up to 500°C) and structural materials such as cladding (Zircaloy or steel) are needed.
3. Good radiation stability is required, i.e. stability against the impact of neutrons, fission products, β -, γ -radiation and α -decay avoiding phase transformations.
4. The carrier material must have low neutron absorption and swelling.
5. Suitable physical properties:
 - Mechanical properties: hardness (mechanical), elastic constant and fracture toughness.
 - Thermal properties: High melting point and absence of phase changes at high temperatures.

- High thermal conductivity and heat capacity are advantageous, since this reduces the fuel operating temperature (for a given element power rating) and, therefore, provides increased safety margins in accident scenarios.
 - Fabrication should be easy and the starting materials should be easily available and of low cost.
6. High thermodynamic stability and slow kinetics for corrosion processes which means high leaching resistance for a long period of time. Solubility is a key point regardless of the IMF final option: reprocessing or geological disposal. In the first case, the matrix should be soluble in HNO_3 to allow a multi-recycling scenario. In case of direct disposal IMF should have enough stability to ensure very slow rate of long-term corrosion under repository conditions and retention of trace elements because of low diffusivity.

Multi-recycling could also be compatible with IMF, in particular when the IMF can be partitioned from actinides. In that case, this strategy may be adapted as a last cycle after multi-recycling if the fission yield is not large enough, in which good leaching properties for reprocessing and multirecycling are needed [12]. Also, the following properties are required [1]:

- Manufacturing MA bearing fuels can necessitate hot cells and/or remote operation by telemanipulators in order to prevent the risk of MA incorporation into the body while handling. Introduction of MAs is best undertaken in a dust free operation.
- The irradiated IMF should be compatible with the fuel reprocessing. If actinides are to be recycled back, then some chemical or mechanical treatment is required.
- The selected matrix should provide a first fuel containment barrier against possible leakage of FP and other radionuclides.

MA recycling leads to a significant impact in reducing long term radiotoxicity of waste consequently, high recovery rates of the MA need to be achieved, about 99.9% [39, 73, 74] and the loss in reprocessing must be less than 0.1%.

In the last two decades many scientific and economic efforts have been focused on new matrices development. The IMF concept involves minimizing the MA content on SF and maximizing the transmutation rate of Pu and MA without producing new amounts of these. Several candidate materials have been studied for thermal and fast reactors.

There are several international programs launched for the use of Pu in ThO_2 based fuels or IMF. Selected types of fuels (or being examined) can be oxides, metal, fluoride, nitrides or carbides that incorporate actinides in its network. The shape will depend on the reactor design (e.g. compatibility with the coolant): pellets, spheres (TRISO particles described in section 1.2.2.1) and molten salt. Referred to long-term durability there are studies about some natural minerals that firmly retain U, Th and REE for millions of years despite the environmental corrosion [3, 12, 72, 75-79].

The main challenges in the transmutation of AM are first efficient separation processes, manufacturing and material selection of the candidate material incorporating such actinides and, secondly, irradiation yield of MA burnup. The development of this type of fuel matrices is important since there are not yet fully established technologies incorporating significant amounts of AM in the fuel. Long-term models for performance assessment are also needed to predict the retention of the radionuclides contained in irradiated IMF. Experimental stability data are needed to develop reliable models, consequently, leaching tests are necessary (under different conditions, static or dynamic tests).

By using IMF or Th based fuels, Pu consumption would increase. IMFs are neutron-transparent materials or/and "quasi" inert materials as Th based fuels. The constituent element candidates for this type of materials include Zr, Mg or Al. The IMF candidates that are evaluated are the following [1, 72, 78]:

- Homogeneous fuels which utilize a homogeneous distribution of fissile and minor actinide elements throughout the fertile fuel phase.
 - Solid solution fuels (SS). Two different approaches are used in the design of a fuel solid solution. A metallic fuel design allows for a large amount of free swelling and high gas release. Ceramic solid solution fuels rely on materials that exhibit low swelling and gas release, and use a tightly controlled fuel to cladding gap to control fuel temperature, i.e. oxide or nitride (e.g. AmO_2 or AmN in $(\text{Ce},\text{Am})\text{O}_2$ or $(\text{Zr},\text{Am})\text{N}$)
- Heterogeneous fuels (composite fuels), which consist of discrete particles which may or may not be embedded in a solid matrix. The matrix, if present, may be fissile, fertile, or inert.
 - METMET: metal phase in a metal matrix (e.g. $\text{PuAl}_4\text{-Al}$)
 - CERCER: ceramics of MA embedded in another ceramic, both insoluble in each other (e.g. $\text{Y}_y\text{Pu}_x\text{Zr}_{1-y}\text{O}_{2-y/2}$ -spinel MgAl_2O_4 , TRISO particles)
 - CERMET: ceramics embedded in a metal phase (e.g. Zr-PuO_2)

Coated particles are a subset of ceramic composite (cercer) fuel. This technology has been demonstrated on a large scale in several prototypes and production gas cooled reactors, and a good theoretical basis exists for the development of fuels designed for Pu burning. Application to Pu transmutation has been demonstrated experimentally on a limited scale. This technology is of interest primarily in future nuclear scenarios employing HTGRs, since no commercial scale, high temperature, gas cooled reactors currently exist that make use of this fuel type [1].

Candidate materials are listed in Table 1-II. Shapes can be cylindrical pellets, prisms or microspheres (kernel).

Table 1-II Examples of fuel or target matrices according to their chemical form [1, 3]

MATRIX TYPE	INERT MATRIX	FERTILE MATRIX
Element	C, Mg, Al, Si, Cr, V, Zr, Mo, W	Th, U, Pu
Intermetallics	AlSi, AlZr, ZrSi	Th, U, Pu
Alloy	Stainless steel, Zry	Th, U, Pu
Refractory carbide	$^{11}\text{B}^4\text{C}$, SiC, TiC, ZrC	ThC ₂ , ThC, UC, PuC
Nitride	AlN, TiN, ZrN, CeN	ThN, UN, PuN
Ceramic oxide	BeO, MgO, Y ₂ O ₃ , ZrO ₂ , CeO ₂	ThO ₂ , UO ₂
Binary oxide	MgAl ₂ O ₄ , Y ₃ Al ₅ O ₁₂ , ZrSiO ₄	
Oxide solid solution	Y _y Zr _{1-y} O _{2-y/2} , Mg _{1-x} Al _{2+x} O _{4-x}	(U,Th)O ₂ , (Pu,U)O ₂

Actinides among the radionuclides are particularly relevant for the safety assessment of a HLW disposal owing to their radiological toxicity and long half-life. Their solubility and speciation, which mainly depend on the pH (hydrolysis), Eh (oxidation state), temperature and the concentration of ligands (e.g., carbonate, phosphate, nitrate, sulphate, chloride,, humic acid, etc.) in groundwater, are important for defining source terms and understanding transport and retardation processes such as sorption and colloid formation in a DGR. The extent of dissolution will also be controlled by the ligands present in the groundwater [80, 81].

Pu is very sensitive to redox conditions, what will result in Pu speciation. Pu species may be more or less soluble depending on the environment. Knowledge of Pu speciation in the leachates is of crucial importance for understanding and predicting the behaviour of this fissionable material. The essential decision is to find a near-field containment for Pu and/or MA sequestration at long times.

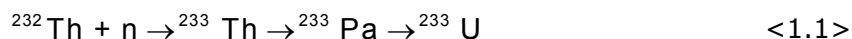
1.2.4 Th / Pu MOX based fuel cycle. Stability and physicochemical properties of the Th-based fuel

Several IAEA co-operation projects are underway to assess the uncertainties associated with Th based fuel cycle as an alternative to Pu and MA incineration in nuclear reactors and also as a path for energy production with low radiotoxicity waste generation [1].

Currently the fuelling in LWRs of mixed oxide U/Pu MOX (typically 30% core loading) does not allow for a rapid and significant reduction of Pu stockpiles and moreover MA (Am and Cm) content is increased. Thus, the replacement of UO₂ by an IMF and Th based nuclear fuel cycle has to be considered because it increases Pu reduction rates [4, 44]. Th cycle results in much lower quantities of MA and higher consumption rates of Pu compared

with MOX [28, 43]. In general, Th based concepts consume approximately twice as much Pu as conventional MOX [4].

The only naturally occurring isotope of thorium is fertile ^{232}Th like ^{238}U , i.e. it cannot be used directly in a reactor with thermal or epithermal neutron because fission does not occur. However, by neutron capture it forms ^{233}U , a fissile isotope of U (the term "fissile" refers to a nuclide which predominantly fissions following neutron absorption and "fertile" refers to a material which can produce a fissile nuclide upon neutron capture) [82, 83].



For Th nuclear fuel cycles it is necessary to provide external fissile material (e.g., enriched U with ^{235}U , ^{239}Pu obtained from irradiated U or ^{233}U obtained from irradiated Th). There are many reasons to develop Th/Pu MOX fuel cycle, but chronology are mainly three. Firstly, the increase in the U price, by 1975, led to the development of Th fuels in order to supplement U reserves. Secondly, the radiotoxicity of once-through Th cycle is significantly reduced in the first 10000 years in comparison with the once-through U cycle (mainly owing to TRU) [41]. Finally, ThO_2 is a suitable matrix for both burning excess military Pu and Pu conditioning [4, 84].

Thorium in mineral form occurs as oxides, silicates and phosphates, often with U and rare earth elements (REE) in diverse rock types: as thorite (thorium silicate), thorianite, uranothorianite (mixed Th and U oxide) and monazite (thorium phosphate). The isotopic purity of ^{232}Th depends on the type of deposit. Traces of ^{230}Th are generally present in minerals that contain ^{238}U as a by-product of an alpha-decay (showed in the decay chains in Figure 1-12). The half-life of ^{232}Th is higher than that of ^{238}U , therefore its occurrence in Earth's crust is almost three times higher than U.

In UO_2 nuclear fuels, the ^{238}U is mainly consumed by neutron capture reactions producing TRU nuclides. Firstly, ^{239}Pu is formed through the neutron capture in ^{238}U and two consecutive β -decays of ^{239}U to ^{239}Np and of ^{239}Np to ^{239}Pu . ^{239}Pu is fissile with a half-life of $2.4 \cdot 10^4$ years (Figure 1-12) decays to ^{235}U (fissile isotope with half-life of $7 \cdot 10^8$ years). Neutron capture reactions in ^{239}Pu form ^{240}Pu and through further captures and β -decays form heavier Pu nuclides and MA. ^{238}Pu is fissile with a half-life of 87.7 years.

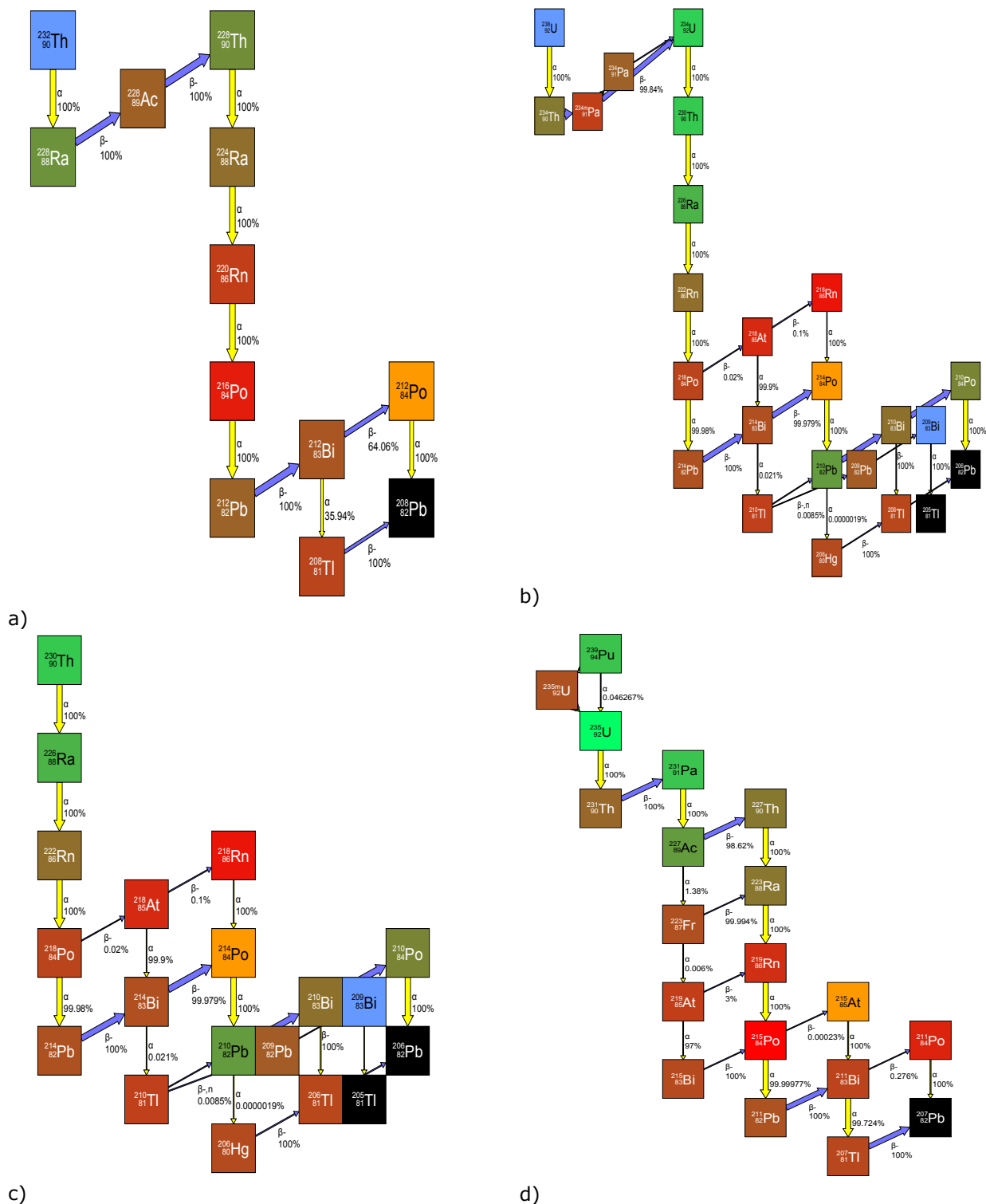


Figure 1-12 Decay paths of: a) ^{232}Th ($t_{1/2} = 1.405 \cdot 10^{10}$ y) by neutron capture and β emission to ^{233}Pa ($t_{1/2} = 27$ d) which decays to ^{233}U . b) ^{238}U ($t_{1/2} = 4.468 \cdot 10^9$ y) c) ^{230}Th ($t_{1/2} = 7.54 \cdot 10^4$ y). ^{230}Th comes from the decay chain of ^{238}U . Both elements, ^{238}U and ^{232}Th , are part of naturally occurring minerals. d) ^{239}Pu ($t_{1/2} = 2.41 \cdot 10^4$ y), in MOX nuclear cycle [85, 86].

Tabla 8-I (Anex in chapter 8) shows the decay data of ^{232}Th , ^{230}Th , ^{238}U and ^{239}Pu [86]

Th is 3 to 4 times more abundant than U, widely distributed in nature as an easily exploitable resource in many countries and has not been exploited commercially so far. Thorium fuels, therefore, complement uranium fuels and ensure long term sustainability of nuclear power. Monazite, a rare-earth and thorium phosphate mineral $(\text{REE/Th/U})\text{PO}_4$, is the primary source of the world's thorium [4].

In terms of industrial exploitation, the distribution of worldwide Th resources is shown in Figure 1-13 according to the latest update of the joint report by OECD/NEA and the IAEA, well-known as the "Red Book" [82].

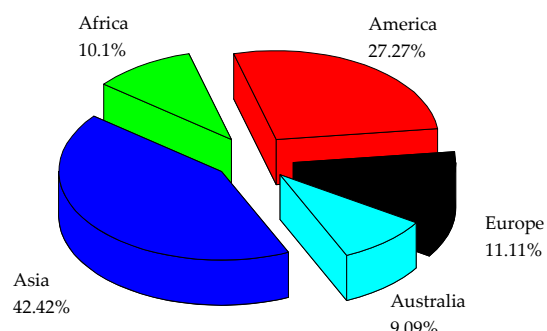


Figure 1-13 Th worldwide resources (source: IAEA [16, 82])

Focusing on these resources in countries with the largest reserves (Table 1-III), India with 13% is the country with largest Th reserves followed by Brazil, Australia and USA [82].

Table 1-III Th resources identified* until 2014 [82].

Country	t (Th)	% Th
India	846500	13%
Brazil	632000	10%
Australia	595000	9%
U.S.	595000	9%
Egypt	380000	6%
Turkey	374000	6%
Venezuela	300000	5%
Canada	172000	3%
Russia	100000	2%
South Africa	148000	2%
China	100000	2%
Norway	87000	1%
Greenland (Denmark)	93000	1%
Finland	60000	1%
Sweden	50000	1%
Kazakhstan	50000	1%
Other countries	1789800	28%
World total	6372300	

* Identified Th resources may not have the same meaning in terms of classification [82]

OCDE/NEA, "Uranium 2014: Resources, Production and Demand," A Joint Report by the OECD Nuclear Energy Agency and the International Atomic Energy Agency 2014..

Thorium fuels have the following benefits and challenges [4, 87, 88]:

- Natural abundance of Th is 3 to 4 times higher than U. However, both nuclear cycles may coexist ensuring sustainability of long-term nuclear fuel in energy production [4].
- From the non-proliferation point of view, Th based fuels are an attractive material to produce long term nuclear energy with low radiotoxicity waste. In addition, thorium allows for the incineration of both, weapons grade Pu (WPu) or civilian Pu. An attractive aspect of (Th,Pu)O₂ is that the rate of Pu conversion in PWR is 1.7 times higher than MOX (U,Pu)O₂, [42] and no new Pu or MA inventories are produced.
- Th is a better 'fertile' material than ²³⁸U in thermal reactors because absorption cross-section for thermal neutrons of ²³²Th (to ²³³U) is nearly three times that of ²³⁸U (to ²³⁹Pu). Hence, a higher conversion is possible with ²³²Th. However Th is inferior to depleted uranium as a 'fertile' material in FRs. The consumption of Pu in PWR is much higher for Th/Pu MOX than MOX and it allows more fissile enrichment (Pu). Also, Th/Pu MOX fuels consumes approximately twice as much TRU as a MOX, additionally, the residual TRU content is significantly lower with Th/Pu MOX. Its use allows to burn Pu and TRU in both thermal reactors and ADS [14].
- Th cycle produces the fissile radionuclide ²³³U, which from the point of view of non-proliferation can be used as a weapon material although the ²³⁹Pu is easier to detect. Proliferation resistance comes from the formation of ²³²U via (n,2n) reactions with ²³²Th, ²³³Pa and ²³³U. The half-life of ²³²U is only 73.6 years and the daughter products have very short half-life and some emit strong gamma radiations, which provides some "self-protection" [4, 88].
- ThO₂ is chemically stable and almost insoluble in groundwater, what is also appealing from a waste management perspective [89], and has higher radiation resistance than UO₂. The low solubility of Th/Pu fuel has advantages in terms of the stability of fuel intended for direct disposal. This is one of the major advantages. Th has only one oxidation state Th(IV); however, U is easily oxidized to UO_{2+x}, U₃O₇, U₃O₈ y UO₃. It is interesting within the context of a temporary or final storage (repository) of ThO₂ based spent fuel. Releasing rate of FP is an order of magnitude lower for ThO₂ based fuel than for UO₂, as a result of the oxidative dissolution in U matrices, which is not the case with Th matrices.
- ThO₂ thermophysical properties are more advantageous, attributable to its high thermal conductivity and low coefficient of thermal expansion compared with UO₂. Therefore, it is expected to have better performance under operation than UO₂ and U / Pu MOX. In addition, its melting point is 3350.8 ± 86 °C [90, 91] around 350 °C higher than UO₂; hence, the safety margin is higher in case of severe accident by loss of coolant [14, 92].
- The residual heat of Th/Pu MOX is 30% lower than MOX. In both cases, the influence of FP in the residual heat is minor and the Pu isotopes are mainly responsible for the residual heat.

- For high burnup, the fission gas release (Xe, I, Kr), the fuel swelling, and the fuel centreline temperature are lower for mixed thorium-uranium oxide compared to the standard UO_2 pellets. It also has lower diffusion coefficient for fission gases in contrast with UO_2 [93].

In addition to these advantages, the impact on mining and extraction of Th from monazite is relatively easy and significantly different from that of U from its ores. The so-called Radon impact is also much smaller than in the uranium case due to the short lifetime of Thoron (^{220}Rn is a radioactive isotope of radon produced by the decay chain of ^{232}Th , having a half-life of 54.5 s) as compared to that of ^{222}Rn (the decay product of ^{238}U , having a half-life of 92 h), and needs therefore, much simpler tailings management than in the case of U, to prevent long term public doses. However, the inhalation and ingestion dose factors are high for thorium and thoron. There are also a number of challenges [4]:

- The melting point of ThO_2 (3500 °C) is much higher in contrast with UO_2 (2800 °C). Hence, a much higher sintering temperature (>2000 °C) is required to produce high density ThO_2 and Th/Pu MOX fuels. Adding sintering aid agent (CaO, MgO, Nb_2O_5 , etc.) is required for achieving the desired pellet density at lower temperature [4].
- Although separation of U, Pu and Th from irradiated $(\text{Th,Pu})\text{O}_2$ is still in development, the process is possible. ThO_2 and Th/Pu MOX fuels are relatively inert and, unlike UO_2 and MOX fuels, fuels with more than 80% content of Th do not dissolve easily in HNO_3 cc contrary to UO_2 , that usually dissolves in HNO_3 6-13 M. Addition of small quantities of HF in concentrated HNO_3 is essential, but it causes corrosion of stainless steel equipment and piping in reprocessing plants. The corrosion problem is mitigated with the addition of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Boiling THOREX solution (13 M HNO_3 +0.05 M HF + 0.1 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$] at ~120 °C and long dissolution periods are required for ThO_2 based fuels [4].
- The irradiated Th based fuels contain significant amounts of ^{232}U , which is associated with strong gamma emitting daughter products (^{212}Bi and ^{208}Tl) with very short half-life. As a result, there is a significant build-up of radiation dose with storage of spent Th based fuel or separated ^{233}U , necessitating remote and automated reprocessing and refabricating in heavily shielded hot cells and increase in the cost of fuel cycle activities.
- In the conversion chain of ^{232}Th to ^{233}U , ^{233}Pa is formed as an intermediate, which has a relatively longer half-life (~27 days) as compared to ^{239}Np (2.35 days) in the U fuel cycle, thereby requiring longer cooling time of at least one year for completing the decay of ^{233}Pa to ^{233}U . Normally, Pa is passed into the FP waste in the THOREX process, which could have long term radiological impact. It is essential to separate Pa from the spent fuel solution prior to solvent extraction process for separation of ^{233}U and Th.
- The database and experience of Th fuel cycles are very limited, as compared to UO_2 and MOX fuels, and need to be broadened. This point includes the long term behaviour of the irradiated Th under storage conditions.

Several tests with Th as fuel matrix have been conducted for over 40 years e.g. in LWRs, with different combinations of fissile elements. The types of matrices added vary from coated ceramic fuel particles for HTGR to fuel pellets or compacted microspheres [1, 4, 94, 95]. In the irradiation tests for burning (Th,U)O₂ fuel matrices for energy production, started four decades ago, at the end of 60s, ThO₂- 4-7 % UO₂ and (Th,Pu)O₂ pellets were irradiated at Peach Bottom HTR (USA) [65, 96-98].

1.2.4.1 Options and Th-based fuel types

Six different reactor types have been studied utilizing Th based fuels (Table 1-IV) such as LWR (including Russian designs VVER- Water-Water Energy Reactor and EPR of Gen III+) [99], pressurized heavy water reactors (PHWR), high temperature gas cooled reactors (HTR utilizing TRISO particles described in section 1.2.2.1), molten salt breeder reactor (MSBR) [100], Fast Breeder Reactor (FBR), including Accelerated Driven system (ADS) [101]. Excluding MSBR using fluorides, the other type of reactors operates with ceramic microspheres (0.1 - 1 mm), ceramic pellets or metal alloy rods.

Table 1-IV Form and geometry of thorium-based fuels and fuel elements depending on types of reactor [4, 17, 99, 100, 102].

Type	Fuel type and composition
BWR	High density sintered pellets of ThO ₂ , (Th,Pu)O ₂ , Th+LEU and Th+ ²³³ U (Th,U)O ₂ (<5%Pu, ²³⁵ U or ²³³ U)
PWR	High density sintered pellets of (Th,Pu)O ₂ or (Th,U)O ₂ (<5%Pu, ²³⁵ U or ²³³ U) [99]
PHWR	ThO ₂ , Th-MOX (with LEU, HEU, Pu)
AHWR	High density sintered pellets of (Th,U)O ₂ or (Th,Pu)O ₂ (<5%Pu, ²³⁵ U or ²³³ U)
HTR /HTGR	Microspheres of 200 - 800 μm covered by multilayer of buffer (ThO ₂ , (Th,U)O ₂ , ThC ₂ , (Th,U)C (²³⁵ U or ²³³ U) including TRISO particles of Th with Pu/HEU.
MSBR/LFTR	Liquid molten salts of ThF ₄ in Li-Be (⁷ LiF + BeF ₂ + ThF ₄ + UF ₄) that melts around 400 - 600 °C [100]
FBR	High density sintered pellets or injection-cast Fuel Rods [103] with several compositions homogeneous or heterogeneous: ThO ₂ as fertile material, (Th,U)O ₂ and (Th,Pu)O ₂ (~25%Pu, ²³⁵ U or ²³³ U), Th, Th-U-Zr & Th-U-Pu-Zr [102]
ADS	The protons are injected onto a spallation target to produce source neutrons for driving the subcritical core. The target is made of heavy metal in solid or liquid state (Pb-Li) . Spallation reactions in the target emit a few tens of neutrons per incident proton, which are introduced into the sub-critical core of Th-Pu to induce further nuclear reactions [102, 104]

In the fast neutron spectrum (FBR), ²³²Th is more fertile than ²³⁸U. It is based on the fact that ²³²Th by capturing a neutron, produces ²³³U (fissile), yielding large quantities of neutrons per neutron absorbed.

Subcritical reactors ADSR show a great degree of flexibility in several respects: their mission can be energy generation, waste management or a combination of both; the neutron spectrum can be fast, thermal or a hybrid and it can handle fuels with a wide range of isotopic compositions and, finally, the fuel cycle can be open or closed [47].

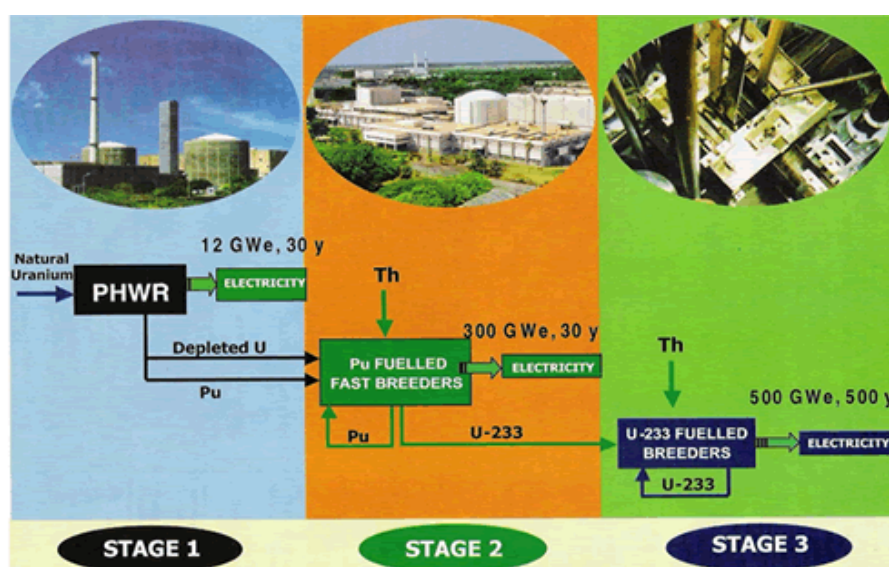


Figure 1-14 Diagram of fuel cycle in three stages PHWR-FBR-AHWR scheduled by India [105].

Countries like Russia, Norway, India and China are planning to include the Th fuel cycle in their energy policies. India has maintained a continued interest in Th fuels for many decades. India could be a good example of sustainability in the nuclear fuel cycle based on Th, which is expected to produce 75% of the country's energy [106]. Several fuels like ThO_2 doped with 4% and 6.5% of PuO_2 have been burned without failures, achieving burnups of 18.5 and 10.2 $\text{MWd}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectively [107]. India is planning a three-stage program of PHWR-FBR-AHWR (Figure 1-14). First, and already in operation, using PHWRs, fuelled with natural U for Pu production (two in Tarapur, one in Kalpakkam and another under construction in Kalpakkam). Stage 2 uses FBR burning the ^{239}Pu with the blanket around the core having U as well as Th, so that further Pu (ideally high-fissile ^{239}Pu) is produced, as well as ^{233}U . Prototype FBR under construction in Kalpakkam (Tamil Nadu) was estimated to be in operation in September 2014, but has finally been postponed to 2015. In stage 3, Advanced Heavy Water Reactors (AHWRs) will burn Th-Pu fuels in such a manner that breeds ^{233}U , which can eventually be used as a self-sustaining fissile driver for a fleet of breeding AHWRs in forms of Th/ ^{233}U MOX and Th/Pu MOX or (Th,LEU). An alternative stage 3 is MSBR, which is firming up as an option for eventual large-scale deployment. In this last stage AHWR is under construction and is scheduled to be in operation beyond 2020. Operating lifetime of this advanced design is likely to be 100 years, which extends the lifetime of current reactor designs of GenII, which operate during 40 years (extendable to 60). Currently, India has three operating reprocessing plants based on PUREX technology, one each at Trombay, Tarapur & Kalpakkam. While the Trombay facility reprocesses spent fuel from research reactors, the plants at Tarapur and Kalpakkam process the oxide fuels from PHWRs. Reprocessing of irradiated thorium has been carried out by employing the THOREX process. The challenges in the reprocessing of mixed oxide fuel with U, Pu and Th are being addressed [17, 105].

As Th is one of the actinides with less atomic weight in the periodic table, the production of new actinide inventory is reduced and, in addition, by its reasonably "inert" nature is an adequate and stable matrix in DGR conditions.

Manufacturing routes of ThO₂ based fuels are summarized below [44]:

1. "Powder-pellet" processing routes: involving mechanical mixing of fine powder or powder mixtures (e.g. ThO₂ and PuO₂ powders) followed by cold palletisation, and high sintering temperature. This route is suitable for fabrication of high-density fuel pellets but has the drawback of radiotoxic dust hazard as it involves handling of fine fuel particles (Figure 1-15). The fuel pellet stacks are encapsulated in cladding tubes.
2. Microspheres by sol-gel process: microspheres of oxide solid solution are obtained by coprecipitation and directly sintered (Figure 1-16). "Vibro-sol" route is a version of sol-gel process and it is based on preparation of fuel microspheres using nitrate solutions of uranium, plutonium and thorium as starting materials and adapting "ammonia external gelation" or "ammonia internal gelation" process for obtaining hydrated gel microspheres; the microspheres are sintered and vibro-packed in cladding tubes followed by encapsulation.

Sol-gel derived ThO₂ microspheres have been prepared for coated fuel particles for HTGR, where high density fuel microspheres are subjected to multi-layer coating of pyrolytic carbon and silicon carbide, popularly known as TRISO, which are embedded in a graphite matrix.

The ammonia external gelation of thorium (EGT) process (developed in Germany) has several advantages over the other sol-gel processes and is ideally suitable for remote manufacturing of highly radiotoxic ThO₂ based fuels in hot cells. The EGT process utilizes simple and reliable equipment and a few chemicals like ammonia and ammonium hydroxide, which are not flammable and have high radiolytical stability and produce a minimum of waste.

The main advantages of sol gel routes are that the process involves preparation of dust-free and free-flowing microspheres. In addition, excellent microhomogeneity is ensured in case of mixed oxide, mixed carbide or mixed nitride fuels since nitrate solutions of Th and U or Pu are mixed in the liquid stage. The process is amenable to automation and remote operations in hot cells or shielded glove boxes and is ideal for manufacturing thorium-based highly radiotoxic ²³⁹Pu and ²³³U bearing oxide and non-oxide (carbide) fuels.

3. Impregnation technique: partially sintered ThO₂ pellets of relatively low density ($\leq 75\%$ TD) or porous ThO₂ microspheres are vacuum impregnated in uranyl nitrate (²³³U) or Pu-nitrate solution followed by calcination and sintering to form high density ThO₂-based mixed oxide fuel pellets, which are encapsulated in cladding tubes .

Numerous methods have been used or are being developed, to obtain ThO_2 or PuO_2 powders in a suitable form for MOX fuel fabrication. A) Precipitation methods, deriving from the nitrate, are first considered. Precipitation of metal oxalate method is the most widely used commercial method of converting nitrate solution to dioxide. B) Thermal de-nitration methods (TDN), a way of converting a nitrate or oxalate to an oxide by direct thermal degradation. The French NITROX process carries out the dehydration under reduced pressure to keep the temperature below the melting point of the hydrates. C) co-precipitation methods D) gel precipitation methods and E) methods of conversion of Pu metal to PuO_2 [44].

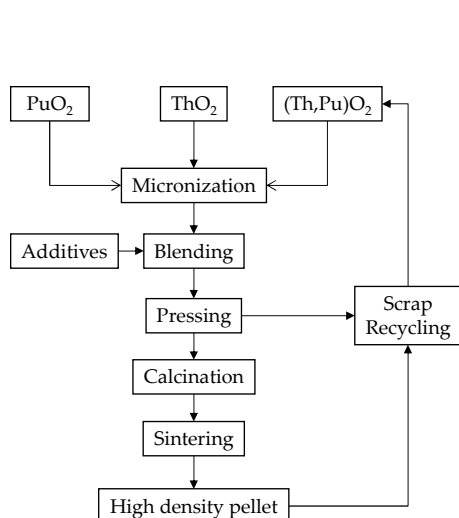


Figure 1-15 Scheme of powder dry route for manufacturing MOX.

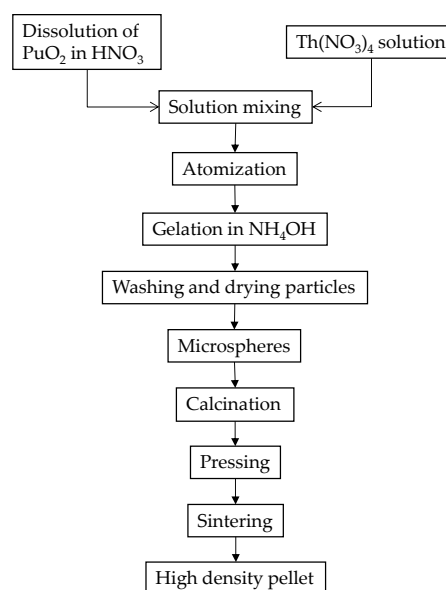


Figure 1-16 Scheme of Sol-Gel Microsphere palletisation.

For the fabrication of MOX fuel, the "age" of Pu has to be taken into account. ^{241}Am , which results from the decay of short-lived ^{241}Pu ($T_{1/2} = 14.4$ years), builds up at a rate of about 0.5% per year. Since ^{241}Am emits both high-energy α -radiation and low-energy γ rays. Additional shielding and remote handling is required during MOX fabrication if the ^{241}Am content becomes greater than 5-6%. As a result, MOX is usually made of recently reprocessed Pu[44].

American research program NERI (Nuclear Energy Research Initiative) conducted by DOE (United States Department of the Energy) also recommends the use of Th in current LWRs through Th/Pu MOX. Germany, in the past, has also developed irradiation tests in PWR reactors. Korea and Russia in PWRs and in VVER-PWRs respectively, incorporate design studies of $(\text{Th,Pu})\text{O}_2$ fuels to incinerate WPu. Norwegian company Thor Energy has initiated an experimental Th/Pu MOX irradiation program in which all the key properties and behaviours will be measured. The irradiation is carried out in a research reactor in Halden, Norway to understand the behaviour of this ceramic matrix under operation. The Canadian nuclear fuel program includes evaluation of full-core fuel of Th-based fuels [92].

There are several R&D programs related to $(\text{Th,U})\text{O}_2$ and $(\text{Th,Pu})\text{O}_2$ fuel type development with less than 5% of UO_2 or PuO_2 in LWRs [4]. The European framework program has also supported some R&D initiatives for instance using Th based on LWR fuels. Subsequently, different tests have been developed supported by the following agreements. Primary, tests with unirradiated material to determine Th/Pu MOX properties and behaviour in solution under long term storage conditions within the ACTINET and ACTINET-I3 international program of the EU (6th and 7th EU frame programs).

In parallel, irradiated Th/Pu MOX has been tested. The aim of this work was multiple. Firstly, assessing feasibility of using this type of matrix type based on ThO_2 in conventional reactors (LWR) and secondly, determining the aqueous stability and the impact of corrosion on storage conditions of these Th irradiated materials compared with irradiated UO_2 . Projects in which these irradiations have been enclosed are the following:

- *OMICO* project [2001-2005] EU FP5 by manufacturing Th/Pu MOX samples doped with 8 to 30 %w PuO_2 . Two different microstructures were intercompared (homogeneous and fine dispersed ceramic-in-ceramic) Additionally, experimental irradiation in a PWR type reactor BR2 and burnup of ~ 40 MWd/kg HM were carried out [108].
- *Thorium Cycle* project [2000-2004] EU FP5 by supplying key data about behaviour under irradiation for application of Th-cycle in LWRs (irradiation in PWR at Obrigheim (KWO) to 35 MWd/kg HM) [109].
- *LWR-Deputy* project [2006-2010] EU FP7 intends to build upon the experience gained in 5th Framework Programme (FP5) projects on advanced nuclear fuel. Thoria based fuels have successfully been irradiated in earlier projects, and fuel samples were subjected to in-depth post-irradiation examination, radiochemical and back-end of the fuel cycle studies [110].

The emphasis of these projects was to gain irradiation experience of Th/Pu MOX, also to validate neutronic safety parameters, thermal-mechanical and thermohydraulic codes in the reactor core [111]. Concerning irradiated Th/Pu MOX pellets, some of the irradiated samples in the "Thorium Cycle" project were tested in this work.

1.3 Considering the geological disposal of CeO_2 and ThO_2 based fuels. Properties and stability in aqueous media

Assessing the long-term radiological impact of Th based irradiated fuels is one of the main objectives considering a scenario in which spent fuel is directly stored in a DGR. ThO_2 chemical stability is higher than the UO_2 owing to the fact that ThO_2 is present in its maximum stable oxidation state, Th(IV), and is practically insoluble in groundwater. Hence ThO_2 is stronger and more durable than UO_2 in various ways. Solubility of ThO_2 over a wide range of aqueous solutions is extremely low compared to UO_2 under reducing conditions [4, 89]. Radiation damage can affect the solubility of the oxide matrix due to structural and chemical effects. ThO_2 is stable to radiation-induced phase transformation [89, 112]. Grain growth, a major cause of FP release and governed by cation diffusion, is expected to be lower than in UO_2 .

Redox stability of thoria is not only important in a long-term DGR but also at short-term (interim storage), in dry conditions. UO_2 oxidizes to U_3O_8 beyond 175°C , what causes a significant increase in lattice parameter and consequently the volume of the bulk, resulting in spallation and integrity loss of the pellet.

Comprehensive knowledge of the potential radionuclides release and transportation from the disposal to the biosphere can be approached through the matrix, considering that it is the major component.

The dissolution of crystallized metal oxide has been proposed as a surface controlled mechanism [113] in the following sequential steps [114]:

- Mass transport of solutes (H^+ , OH^- , ligands) to the mineral surface (SOH).
- Adsorption of the solutes to the hydrated mineral surface (SOH_2^+).
- Interlattice transfer of reacting species and chemical reaction.
- Detachment of the reactants from the surface.
- Mass transport into the bulk of the solution.

Under the expected conditions in a DGR, groundwater chemical composition has high anion content such as Cl^- , HCO_3^- , $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$, as a consequence of chemical weathering along with dissolution of rock forming minerals. These anions are somewhat complexing agents and, therefore, their presence can influence the dissolution behaviour of the actinide dioxide [115]. Groundwater chemistry mainly depends on the minerals present in rocks through which water moves; if besides, water moves through the engineering barriers of the disposal, groundwater transport results in relative simultaneously enrichment by more soluble elements as a result of corrosion.

Tetravalent actinides (An(IV)) form stable aqueous complexes and solid phases of low solubility in groundwater ($\text{pH} > 7$), while An of higher valence form the least stable complexes and more soluble solid phases [116]. Dissolution is defined as an interphase process in which a solid substance solubilizes in a given solvent i.e. mass transfer from solid surface to the liquid phase. The dissolution rate is related to the activity of the adsorbed species.

According to Stumm et al. [117], this interaction of "a solute with a surface, in terms of adsorption or surface complexation (i.e., coordinative, often covalent binding of a solute with surface constituents of the mineral surface), requires a characterization of the physical and chemical properties of the solvent (electrolyte), the solute, and the sorbent". Surface coordination model [117, 118] is "the surface functional groups formed on all natural (inorganic and organic) hydrous solids" thus the surface complex products are the precursors of the activated complexes. The surface groups present depend on the building constituents of the minerals" [117].

Metallic oxides often hydrolyse in presence of water resulting in a surface of metal-hydroxides and bridging oxides. In general, the dissolution of metal oxides is explained by surface speciation in which exists a strong perturbation of the bonds in the mineral structure takes place. Highly polarizing species, such as a proton or a ligand, form inner-

sphere complexes weakening the metal-oxygen bonds that cause subsequent detachment of Me-O [119].

As noted in the safety analysis of a HLW disposal, the failure of each barrier due to water infiltration results in contact of the waste container with water leading to corrosion of the container. As the corrosion proceeds, water will interact with the waste leading to leaching of the spent fuel. In this case, the main problem is radionuclide release to the geosphere and such release would be controlled by the matrix dissolution in groundwater [120].

Leaching behaviour of CeO_2 as candidate matrix for Pu and MA transmutation and ThO_2 for burning Pu was studied in the present work.

1.3.1 Physico-chemical properties of CeO_2

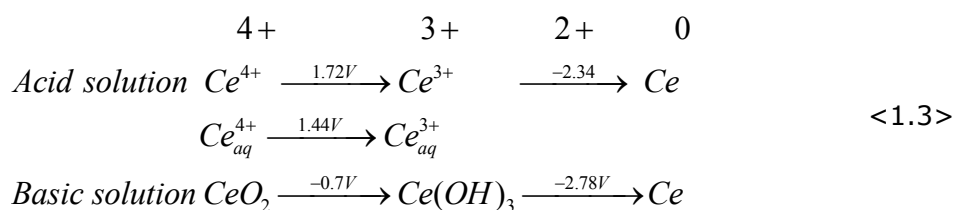
In order to avoid the issues caused by a direct use of PuO_2 , CeO_2 (and also the actinide thorium, ThO_2) is generally considered and widely use as the most suitable non-radioactive surrogate for Pu. CeO_2 is a binary simple oxide with a complex chemistry. Consequently, ceria has been widely investigated for technological and industrial applications such as catalyst supports to treat hazardous gases in vehicles, electrolytes for H_2 production in solid oxide fuel cells, oxygen sensors, nano abrasive powder for chemical polishing materials; in the textile industry and in sunscreens and cosmetics due to their capacity to absorb high levels of UV radiation [121].

Ceria has cubic a fluorite-type structure with FCC arrangement (Figura 3-3). In such arrangement each Ce^{4+} cation is placed in the FCC lattice sites and surrounded by eight oxygen atoms, located at tetrahedral sites. The high melting point of CeO_2 (2400 °C) is another advantage for high temperature applications such as IMF and also exhibits very low water solubility.

Current interest in ceria is caused by its high mobility of oxygen ions in the solid state and Ce ability to reversible shift of the redox state ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$) at moderate temperatures, as indicated below [122]:



Cerium ion can exist in two oxidation states, Ce^{3+} and Ce^{4+} and, it is known that the solubility of $\text{Ce}^{3+}(\text{aq})$ is several orders of magnitude greater than Ce^{4+} [6, 123, 124]:



As previously mentioned, CeO_2 is used in stability studies of HLW as a surrogate of the actinide oxides, mainly the PuO_2 . Both oxides, together with ThO_2 and UO_2 , have a fluorite structure, where Pu^{4+} and Ce^{4+} cations are centred in a FCC arrangement with O^{2-} anions occupying the tetrahedral holes of the structure [125, 126]. Besides, the lattice constants for PuO_2 (0.5395 nm) and for CeO_2 (0.5411 nm) are close together due to the similar ionic radius of Pu^{4+} 0,96 Å and Ce^{4+} 0,97 Å [107, 127-131]. CeO_2 and PuO_2 both have quite similar melting points, standard enthalpy of formation and specific heat. Thus, Pu chemistry can be well simulated using CeO_2 in place of the highly active PuO_2 [107, 129, 132], as well as Cm, Am or U. Ce is also interesting because it represents rare earth PF. Finally, as one of the objectives of the present study, CeO_2 is one of the IMF candidates as stable ceramic matrix for transmutation of Pu and MA.

The log C-pH diagram shows the exact Ce speciation and oxidation states at a particular pH and redox potential (Figure 1-17). The species distribution diagram as a function of pH illustrates that CeO_2 solid phase is insoluble, even though the hydrated phase of Ce(IV). This low solubility and high chemical durability at long term supports the selection of CeO_2 as a candidate for IMF to accommodate FP from the reprocessing [72, 133].

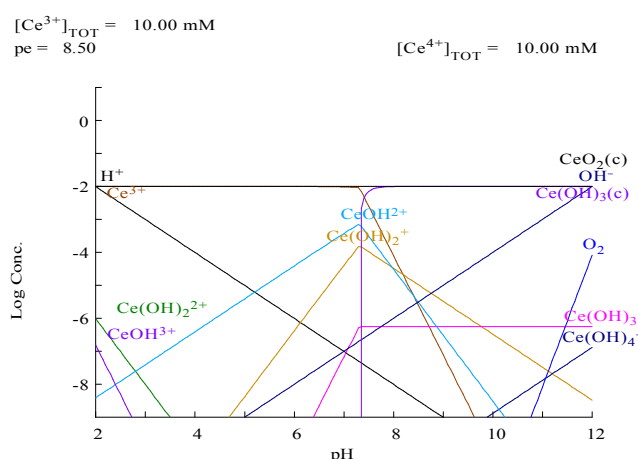


Figure 1-17 Cerium speciation as a function of pH at 25°C in ultrapure water and the absence of other complexing species.

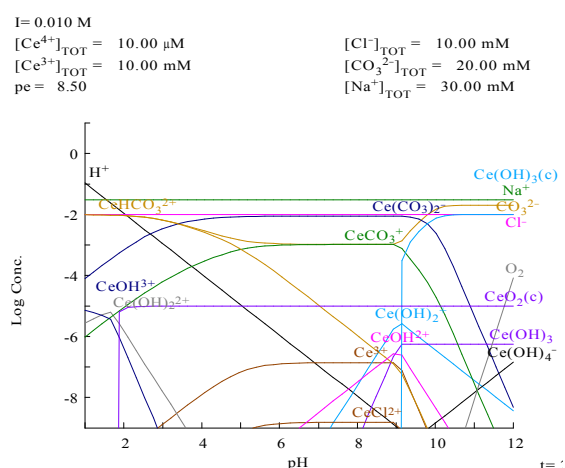


Figure 1-18 Cerium speciation as a function of pH at 25°C in the presence of carbonates

Different experiments using inert matrix pellets such as spinel MgAl_2O_4 , zircon ZrSiO_4 and also, CeO_2 containing a mass fraction of 10 % ^{241}Am in deionized water at room temperature and at 150 °C were carried out by Matzke et al. Static leaching experiments were performed during 10 d and finally the leaching vessels were rinsed with 1N HNO_3 solution for 1 h to be analysed by ICP-MS. Neither Am nor Ce were detected in any of the CeO_2 leachate or rinse solutions. In the conclusions, the authors note that this material appeared to be the most resistant to leaching under the used conditions [72]. In addition to experiments by Matzke other studies have been carried out in aggressive environments to evaluate the stability and dissolution rate of CeO_2 [5, 7, 134, 135].

Some of those experimental conditions and results reported in literature for CeO_2 are summarized in Tabla 8-II. Claperede et al. [7, 135] performed several dissolution experiments of powder CeO_2 synthesized with the corresponding oxalate solution followed by heat treatment at $300\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 1200\text{ }^\circ\text{C}$. Leaching tests were performed using batch experiments at 60°C and 90°C in $0.1\text{--}6\text{ M HNO}_3$ with renewal of the sample taken off. Their aim was to study the influence of various parameters (crystallization state by different calcination temperature, nitric acid concentration, leaching temperature) on the normalized dissolution rates (R_L). All these results refer to powdered material. Observations showed two tendencies exhibited during leaching test, the first one kinetically controlled (10 d) followed by a drop of the normalized leaching concentration (N_L) assumed as near saturation conditions.

In the REDUPP project [6] manufacturing and leaching experiments were performed. The manufacture of CeO_2 was carried out by oxalate precipitation followed by thermal decomposition at $800\text{ }^\circ\text{C}$ and sintered at $1300\text{--}1700\text{ }^\circ\text{C}$ in air during 4h. These pellets were ground and sieved into different fractions: $25 - 50\text{ }\mu\text{m}$, $75 - 150\text{ }\mu\text{m}$, $300 - 600\text{ }\mu\text{m}$ and $2 - 4\text{ mm}$. Particles in the size fraction $25 - 50\text{ }\mu\text{m}$ were subject to further treatment: annealing in air at $300\text{ }^\circ\text{C}$, $400\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$, $800\text{ }^\circ\text{C}$, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ and $1250\text{ }^\circ\text{C}$ and annealing at $1000\text{ }^\circ\text{C}$ in inert (Ar) and reducing (H_2/N_2) atmospheres. Each of these samples was characterized, observing that SSA (BET, N_2) progressively decreased with increasing annealing temperature. This is assumed to correspond to the removal of CeO_2 surface defects because grain size did not change significantly between annealing temperatures of $200\text{ }^\circ\text{C}$ and $600\text{ }^\circ\text{C}$. However, by TEM no significant changes in the grain size were appreciated until 1000°C . Increasing in the grain size from $1000\text{ }^\circ\text{C}$ results in a reduction in the density of grain boundaries and an associated decrease in SSA, additional to that caused by the removal of defects. In absence of oxygen (inert/reducing environments) Oxygen vacancies were generated and observed by XPS. The creation of an oxygen vacancy is accompanied by the release of two electrons from the lattice O^{2-} resulting in a reduction of Ce^{4+} ions to Ce^{3+} mainly at the surface [136]. Reduction from CeO_2 to Ce_2O_3 will occur through formation of CeO_{2-x} intermediate phases [6, 137]. Calculated stoichiometry depending on the heat treatment was as follows (Table 1-V):

Table 1-V Calculated surface stoichiometry of samples investigated in REDUPP project, as determined from Ce 3d XPS data in several conditions [6].

Sample treatment	Stoichiometry of CeO_{2-x}
1000°C , H_2/N_2	$\text{CeO}_{1.62}$
1000°C , Ar	$\text{CeO}_{1.78}$
1000°C , Air	$\text{CeO}_{1.92}$
600°C , Air	$\text{CeO}_{1.86}$
No thermal treatment	$\text{CeO}_{1.98}$

Some of the fractions sieved were tested in leaching experiments in acidic solutions. Previous chemical modelling suggests that dissolution will proceed and cerium nitrate $[\text{Ce}(\text{NO}_3)^{2+}]$. Results obtained showed that R_L decreased with increasing annealing temperature, thus indicating an effect of surface defects where dissolution is controlled by the reactive defect sites and a positive correlation between reacting SSA and R_L .

Additionally, the sample annealed at 1000 °C in a reducing atmosphere with the highest Ce^{3+} fraction, had a R_L two orders of magnitude greater than sample of CeO_2 annealed in Ar or air. This corroborates that dissolution is controlled by the Ce^{3+} fraction, related with density of oxygen vacancies. The R_L of different sized particles of CeO_2 was found to decrease with increasing particle size (smaller SSA) [6]. The published results of CeO_2 leaching studies have been summarized in Table 1-VI.

Table 1-VI Summary of calculated dissolution rates for CeO_2 powdered samples in 0.01M HNO_3 (pH=2) at 90 °C for up to 70 days. The ratio m/V ($\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) applied was 2.5. All the samples were obtained from oxalate precipitation and measured SSA and Ce^{3+} fractions.

Therm. Treat. / °C	SSA (BET) / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Particle size / μm	S/V / m^{-1}	R_L / $\text{mol}\cdot(\text{l}\cdot\text{d})^{-1}$
Reducing atm. (H_2/N_2) 1000°C	0.531	25-50	$1.3\cdot 10^3$	$(4.0 \pm 0.4)\cdot 10^{-6}$
Inert atm. (Ar) 1000°C	0.203	25-50	507.5	$(3.49 \pm 0.02)\cdot 10^{-8}$
Air 1000°C	0.112	25-50	280	$(1.2 \pm 0.1)\cdot 10^{-8}$
Air 600°C	0.202	25-50	505	$(1.1 \pm 0.3)\cdot 10^{-7}$
-	0.304	25-50	760	$(2.4 \pm 0.1)\cdot 10^{-7}$
-	0.071	75-150	177.5	$(2.1 \pm 0.1)\cdot 10^{-8}$
-	0.023	300-600	57.5	$(2.8 \pm 0.6)\cdot 10^{-9}$
-	0.001	$(2\text{-}4)\cdot 10^3$	2.5	$(1.26 \pm 0.02)\cdot 10^{-9}$

In addition to these experiments with pure CeO_2 , there are other chemical durability tests using CeO_2 doped with different Ln(IV) on a full range of proportions, in aggressive environments [7, 135, 138]. In the case of CeO_2 , no chemical stability data have been found in groundwater media.

1.3.2 Physico-chemical properties of ThO_2

ThO_2 is an oxide that crystallizes with fluorite-type structure, similar to other actinide oxides. Consequently thorium matrix can also accommodate AnO_2 by forming solid solutions in its lattice. Additionally, the network is able to incorporate An with different oxidation states (e.g. Am (III) and U (VI)) as well as many FP. Therefore, in such thorium matrix is not expected to take place phase segregation of actinides within the fuel, either during operation or after disposal. It is reasonable to assume that release of actinides will be controlled by the slow dissolution rate of the ThO_2 matrix, provided that the fuel is initially homogeneous [4].

Table 1-VII Comparison of the physical properties of the Th, Pu, U and Ce oxides [107, 139, 140].

	MP / °C	TD / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Thermal Conduc. (500 °C) / $\text{W}(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$	Thermal Conduc. (1500 °C) / $\text{W}(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$
ThO_2	3350	10	6.20	2.40
PuO_2	2350	11.46	4.48	1.97
UO_2	2850	10.96	4.80	2.40
CeO_2	2400	7.13	-	-

Compared with UO_2 fuel (Table 1-VII), thorium exhibits better chemical stability, higher thermal conductivity, and a lower coefficient of thermal expansion. It is a refractory material whose melting point is at 3390 °C, i.e. approximately 500°C higher than that of UO_2 [140]. As was mentioned in section 1.2.4, these features are of essential importance for a Th fuel application in LWR [87]. Theoretical density of pure ThO_2 is $\sim 10 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (at 25 °C). By far the most important chemical difference between ThO_2 and UO_2 is that thorium is present in its maximum oxidation state, Th(IV), whereas uranium is not. Under oxidizing conditions, U(IV) can be converted to the comparatively soluble uranyl cation, UO_2^{2+} . Oxidative dissolution of the matrix is not an issue with thorium fuel. Redox conditions could affect the leachability of ^{233}U from irradiated thorium, but this leachability would be limited to surface dissolution and is unlikely to be a major concern [4].

The solubility of crystalline ThO_2 in aqueous solution at 25°C and neutral to basic pH, in the absence of complexing agents, is very low and is slightly increased at acidic pH. The release of MA and those FP that are retained by the thorium matrix is expected to be congruent, i.e. limited by the solubility of ThO_2 . No credible aqueous or geochemical process has been identified that would greatly accelerate ThO_2 fuel matrix dissolution under disposal conditions [4]. One of the main questions to answer concerns the evidence of the congruent dissolution of irradiated Th/Pu MOX containing Pu, MA and FP. Hypothetically most of the radionuclides formed in the fuel which are fixed to the ThO_2 matrix in solid solutions are released congruently with the dissolution of the matrix [141]. Hence, long term interim storage and permanent disposal in repository of spent ThO_2 -based fuel are simpler without the problem of oxidation.

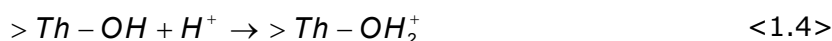
As already reported [141-147], ThO_2 is chemically stable and the solubility of the amorphous hydrated thorium dioxide $\text{ThO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ remains very low (about 10^{-9} M in natural water conditions at room temperature) [141]. The dissolution of the crystallized thorium dioxide $\text{ThO}_2(\text{cr})$ is lower [144] than that of $\text{ThO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})/\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ and limited by the solubility of the $\text{Th}(\text{OH})_4$ for $\text{pH} > 2$.

Most of the previous experimental data related to the solubility of ThO_2 has been carried out in different solid phases (crystalline or amorphous), compositions (doped with several elements, e.g. U, Nd, etc.) and under different conditions (in a wide pH range using different electrolytes, several complexing species, range of temperatures) [5, 80, 147-152]. However, there are large uncertainties in solubility data in complex natural systems [153].

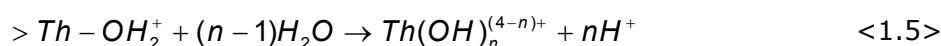
The solubility of UO_2 has been extensively studied in multiple conditions and forms (doped and also irradiated), however, insufficient knowledge and experimental data have been detected for the $\text{ThO}_2\text{--H}_2\text{O}$ system. The advantage of Th(IV) is not being sensitive to the redox conditions, which greatly simplifies the study. A careful recent review of thermodynamic data by NEA-TDB [152] has reported three sets of oxides / oxy-hydroxides thorium phases: $\text{ThO}_2(\text{cr})$ (particle size $> 50 \text{ nm}$), $\text{ThO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{micr})$ (15-30 nm) and $\text{ThO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ (2-5 nm) [152, 154]. In the absence of other complexing ligands, the aqueous speciation of Th is controlled by its hydrolysis species [154].

For the dissolution of ThO_2 , the mechanism can be described into two steps as described below by Heisbourg et al. [114]:

1. Fast protonation of the surface layer:



2. Detachment of the metal ion



The total concentration of Th is defined as [154]:

$$[Th(IV)]_{aq} = [Th^{4+}] + \sum [Th(OH)_n^{4-n}] + \sum [Th_m(OH)_n^{4m-n}] \quad <1.6>$$

Initial colloid formation in aqueous media has been detected at $pH > 4$. According to the hydrolysis constants of Th (IV), $Th(OH)_4(aq)$ is the dominant species in solution at $pH > 7$. Concentration values of Th(IV) for $ThO_2(cr)$ dissolution at neutral-alkaline pH and according to the thermodynamic solubility would be found below the detection limit ($[Th] < 1 \cdot 10^{-16} M$); nevertheless, most of the $ThO_2(cr)$ solubility data reported in the literature at $pH > 6$ have been found in the range $10^{-9} - 10^{-7} M$ [146] (Figure 1-19). Therefore, it is assumed that the bulk crystalline $ThO_2(cr)$ must be covered with a more soluble surface layer of amorphous phase [144]. The solubility products reported for amorphous or microcrystalline $Th(OH)_4(am)$ or $ThO_2 \cdot xH_2O(s)$ show considerable discrepancies for many reasons: the data do not refer to a well-defined unique solid phase, the crystallinity degree, particle size, content of crystal water, etc. [143, 144, 160, 161]. These discrepancies between measured and calculated with respect to the crystalline state depending on their crystallinity values have also been identified for oxides of U (IV), Pu (IV) and Np (IV) [162].

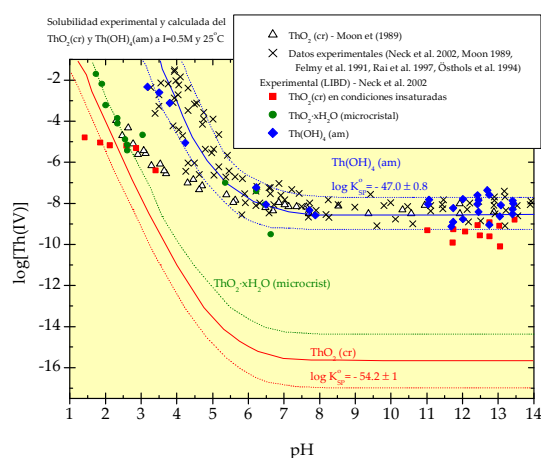


Figure 1-19 Experimental and calculated solubility of $ThO_2(cr)$ and $Th(OH)_4(am)$ at $I = 0.5 M$ y $25^\circ C$ [155, 156]. Open triangles correspond to $ThO_2(cr)$ results obtained by Moon [157] in $NaClO_4$ $0.1 M$ at $18^\circ C$. Solubility of amorphous Th(IV) hydroxide or hydrous oxide has been collected at $I=0.5-0.6 M$ and $18-25^\circ C$ [145, 155, 157-159]. The solid lines are solubility curves calculated at $I = 0.5 M$ based on thermodynamical constants selected in [155], $\log K_{sp}(ThO_2(cr)) = -54.2 \pm 1.3$ [160] and $\log K_{sp}(Th(OH)_4(am)) = -47.0 \pm 0.8$ [144, 155]. The dashed lines represent lower and upper calculated solubility limits [154].

The NEA-TDB has published a high quality database of the selected and recommended thermodynamic data on all thorium phases [152]. It includes a comprehensive review of both experimental and theoretical data published so far. Some results collected in the NEA database were obtained after in situ precipitation of $Th(OH)_4(am)$ [163], or after formation of $ThO_2(micr)$ solids in oversaturated solution [142, 152, 164] also by non-

equilibrium method such as titration of acidic Th solutions until the formation of a solid precipitate or colloids is observed ([152] and its references). This non-equilibrium method and the techniques to detect the onset of precipitation were significantly improved by using the laser-induced breakdown detection method (LIBD) [155, 156]. Figure 1-19 shows some published experimental and calculated results [152, 154].

The relevant solid phase determining the solubility will be an amorphous, hydrated ThO_2 . Dominant complexes in solution are the mixed hydroxide-carbonate complex $\text{Th}(\text{OH})_3(\text{CO}_3)^-$ and the neutral hydroxide $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{aq})$ (Tabla 2-XIV).

The main inorganic ligands contributing to actinide complexation in groundwater media are hydroxide and carbonate. $\text{Th}(\text{IV})$ hydrous oxides $\text{AnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, hydroxo-carbonate complex $\text{An}(\text{IV})\text{-OH-CO}_3$ and colloidal thorium species are some of the most important phases formed in natural systems [151]. The amorphous hydroxides or hydrous oxides are highly soluble at $\text{pH} < 6$, while at $\text{pH} 6\text{--}14$ the Th concentration remains at a constant level. Figure 1-19 shows that solubility is significantly decreased at $\text{pH} > 4$. Solubility values at pH lower than 4 are in the range between $10^{-3}\text{--}10^{-2}$ M whereas from $\text{pH} > 6$ thorium concentration has been found in the range from 10^{-7} to 10^{-9} M. Hence, ThO_2 solubility is extremely low from near-neutral to alkaline conditions and is affected by very slow dissolution kinetics [165].

Fourest et al. [143] selected as the greatest values for synthesis, precursor material and calcination temperature of $\text{ThO}_2(\text{cr})$ those described by Pope et al. [166]. Well crystallized $\text{ThO}_2(\text{cr})$ was prepared from oxalate precipitation and calcined at 1600°C , and it has also been confirmed by Hubert et al. [167], who pointed out lower SSA and lower apparent leachability in acidic perchlorate solutions have been observed by this synthesis method. This studies suggest that higher calcination temperature contributes to reduce solubility values. However, normalized dissolution rates (R_L) seem to be independent of the precursor except in the case of the oxide produced from the hydroxide. Some experimental data from the literature are summarized in Tabla 8-III.

Recently leaching results have been published for ThO_2 in the REDUPP project final report (Tabla 8-IV) focused on dissolution experiments and surface characterization of a set of materials with the same fluorite-type structure: CeO_2 , ThO_2 and UO_2 [6].

The role of carbonates in Th solubility has been previously investigated. Carbonates increase the dissolution rate and solubility of $\text{Th}(\text{IV})$ [145, 148, 161, 165, 168]. The influence of other ligands such as Cl^- has also been explored [158, 160].

1.3.3 Physico-chemical properties of PuO_2

An essential uncertainty for assessing the long term behaviour of a ceramic such as ThO_2 containing MA and FP, involves the influence of $\text{An}(\text{IV})$ such as Pu, Np or U incorporated in the lattice on the chemical durability of the ceramic [141].

Plutonium oxide is isomorphic with ThO_2 (FCC fluorite type) with melting point of about 2350°C and a theoretical density of $11.46 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (at 25°C). Contrary to insensitive redox Th, the phase diagram of Pu-O system shows the presence of four oxides: Pu_2O_3 ,

$\text{PuO}_{1.52}$, $\text{PuO}_{1.61}$ and PuO_2 [169, 170]. Redox chemistry of Pu is more complex than U or Th, with multiple oxidation states, i.e. Pu^{3+} , Pu^{4+} , Pu^{5+} (as PuO_2^+) and Pu^{7+} (as PuO_2^{2+}) [15, 171, 172]. Depending on the pH and redox conditions, one specie or another will be predominant. The relationship between redox activity, complexation and solubility in Pu chemistry presents a challenge to model Pu redox speciation in complex environments. The lack of thermodynamic data of Pu is mainly owing to its redox chemistry, since some of the oxidation states can coexist under certain conditions of pH and redox conditions. Comprehension of Pu oxidation states and speciation in solution is needed for describing chemical processes and thermodynamic properties, as well as for evaluating the Pu behaviour in the environment [173].

There are some experimental evidence, but findings contradict the thermodynamic calculations. With Pu(IV), the phenomena already mentioned for ThO_2 concerning hydrolysis and surface layer of the amorphous phase are exacerbated, including others like colloid formation [144, 174-177].

$\text{PuO}_2(\text{cr})$ has low solubility. Neck et al. [178] pointed out from experimental equilibrium concentrations and model calculations that solubility of $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ is controlled by $\text{PuO}_{2+x}(\text{s,hyd})$ as a mixed valence. In presence of oxygen, PuO_2^+ or PuO_2^{2+} can be present as the dominant equilibrium species at oxidising conditions, and under reducing conditions solubility of $\text{PuO}_2(\text{am, hyd})$ is controlled by $\text{Pu}(\text{OH})_3$ at pH 3–7. Pu tends to form strong complexes with carbonates at pH higher than 5 (Tabla 2-XIV). Geochemistry of Pu is a key issue owing to its high mobility and migration through natural systems resulting from dissolution, complexation, sorption, transport and precipitation phenomena.

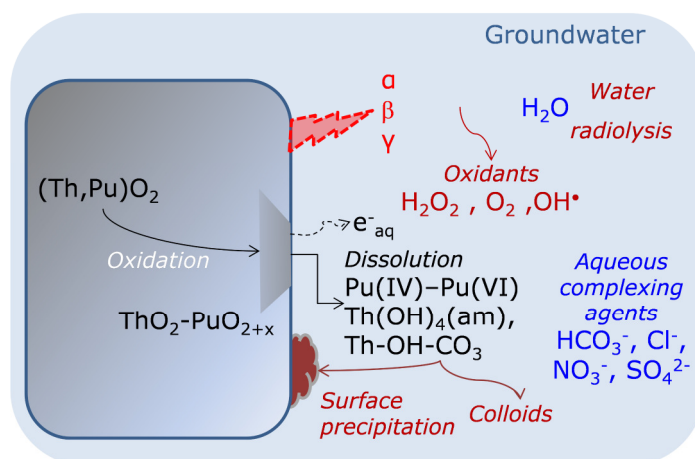


Figure 1-20 Scheme of processes affecting PuO_2 dissolution embedded in a ThO_2 matrix.

$\text{Pu}(\text{IV})$ is hydrolysed at pH <1 and, in addition, even at low pH it forms colloids, while $\text{Pu}(\text{III})$, $\text{Pu}(\text{V})$ and $\text{Pu}(\text{VI})$ tend to form their corresponding hydroxides at pH <4 [171, 177, 179].

One of the main issues is the disproportionation of $\text{Pu}(\text{IV})$ [173], which forms $\text{Pu}(\text{III})$, $\text{Pu}(\text{V})$, and $\text{Pu}(\text{VI})$. Recent studies show that disproportionation, not α -induced reduction by peroxide, is the key process for $\text{Pu}(\text{IV})$ instability over a broad pH range, especially at low pH [173, 180]. In addition, the radiotoxicity of Pu is an issue that concerns the lack of experimental data, as it needs handling on safety facilities. Figure 1-20 illustrates water-irradiated fuel interaction for $(\text{Th,Pu})\text{O}_2$ and the main processes involved.

2 Materiales y métodos

2.1 Materiales

A continuación se describen los materiales base utilizados en esta memoria de investigación.

2.1.1 Alúmina

Para poner a punto la técnica de valoración potenciométrica se determinó emplear un material que pudiera servir de referencia y del que existiera un amplio acuerdo en la bibliografía al respecto. El material seleccionado fue α -Al₂O₃ en polvo (METTLER), con la que se comprobó la correcta determinación del PZC y se constató que el método seguido era el correcto.

2.1.2 Óxido de Ce

En este trabajo de investigación el CeO₂(s)* empleado fue de tres procedencias:

- CeO₂(s) en polvo con una pureza del 99.99% (Aldrich) (en adelante AI), empleado en valoraciones potenciométricas.
- CeO₂(s) en polvo con una pureza del 99.9% (Alfa Aesar) (en adelante AA) empleado en los ensayos de lixiviación.
- CeO₂(s) en pastillas fabricadas en el ITU mediante el proceso Sol-Gel (Figura 2-1 y Figura 2-2). Este proceso permite la fabricación sin producción de polvos finos [94, 95] así como materiales homogéneamente distribuidos en el caso, fundamentalmente, de materiales dopados. El método se basa en un proceso de coprecipitación con hidrólisis y condensación del sólido para formar partículas esféricas en fase gel, que posteriormente son lavadas y envejecidas (para expulsar el solvente y el H₂O). Finalmente se someten a un tratamiento térmico y opcionalmente se calcinan. Estas pastillas de CeO₂ sintetizadas en el ITU, se cortaron con una microcortadora con disco de diamante, obteniéndose discos con caras paralelas y espesores entre 1.3 y 1.5 mm.

Los ensayos de determinación de la densidad de puntos de coordinación y de lixiviación se realizaron tanto con material en forma de pastilla como con material pulverulento.

* La densidad teórica del material es de 7.13 g·cm⁻³, cuyo valor será el empleado en esta memoria.

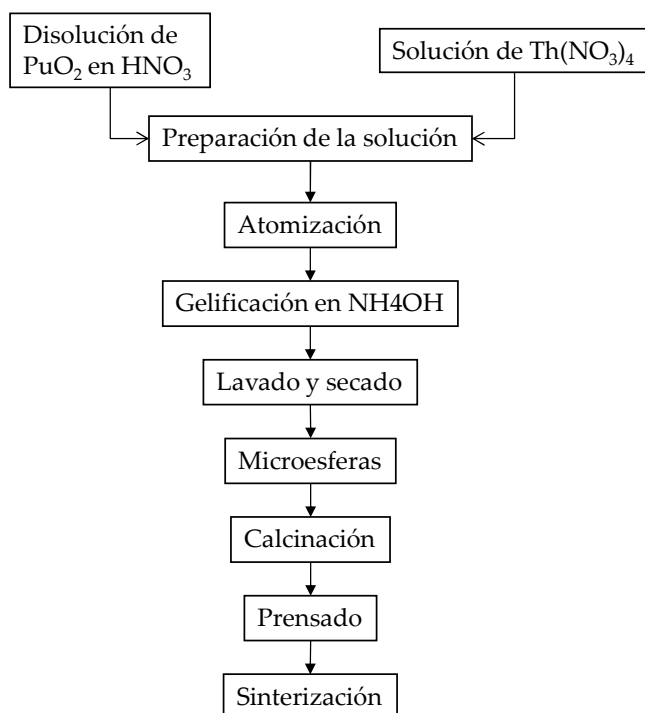


Figura 2-1 Esquema de las etapas involucradas en la fabricación de pastillas mediante el proceso Sol-Gel ([95, 181-184])



Figura 2-2 Sistema de fabricación sol gel para la obtención de partículas esféricas en fase gel de CeO_2 , ThO_2 y materiales dopados Th/Pu MOX homogéneamente distribuidos y sin formación de polvo.

2.1.3 Óxido de Th

En los experimentos descritos en esta memoria de investigación, el óxido de torio natural empleado fue " ThO_2 "* de elevada pureza, tanto para la determinación de la reactividad superficial como en ensayos de lixiviación en diferentes entornos acuosos. Se trató de un patrón de Johnson, Matthey and Co. limited, ligeramente radiactivo debido, fundamentalmente, al ^{232}Th , emisor α con una vida media de $\sim 10^{10}$ años. Por ello, su manipulación requirió ciertas precauciones especiales fundamentalmente evitar la formación de aerosoles.

2.1.4 Th/Pu MOX

Para el presente estudio, los materiales Th/Pu MOX dopados y no irradiados empleados en los ensayos fueron los siguientes: ThO_2 (detallado en el apartado 2.1.3) y PuO_2 , que serán empleados como materiales de referencia; ThO_2 dopado con 9% de PuO_2 , ThO_2 dopado con un 30 % de PuO_2 y, finalmente ThO_2 dopado con 3 % de PuO_2 (éste último además irradiado). Todos ellos, incluido el Th-MOX dopado, fueron fabricados en el ITU.

* Material sometido a salvaguardias y patrón utilizado por Jonson, Matthey & Co. Limited

Como se ha comentado con anterioridad, se trata de una metodología interesante por su minimización en la generación de polvo y porque permite garantizar una distribución homogénea del Pu en la matriz de ThO₂.

Para la fabricación del Th/Pu MOX se partió de Th(NO₃)₄ (Merck) mientras el PuO₂ fue material en polvo que había disponible en ITU [185]. Este PuO₂ en polvo fue inicialmente disuelto en HNO₃ 14 M al que se adicionó HF 0.1 M. El sistema se mantuvo a reflujo a 105 °C durante varios días. Este proceso de fabricación sol gel fue íntegramente desarrollado en el ITU, en caja de guantes, mediante goteo de una solución de los correspondientes nitratos mixtos con un polímero orgánico y un agente modificante de la estructura. El resultado fue la formación de esferas tipo gel. Posteriormente estas esferas fueron envejecidas, lavadas y secadas para, finalmente, proceder a la calcinación en dos etapas, la primera durante 2 h a 300 °C y atmosfera de Ar seguida de otra a 400 °C en aire. Las etapas de fabricación de las pastillas empleadas en este trabajo de investigación se muestran en la Figura 2-1. La última etapa consistió en la compactación, empleando estearato de Zn como agente compactante a una presión de 300 MPa. Finalmente la sinterización de las pastillas se llevó a cabo en atmosfera húmeda de Ar/H₂ a 1700 °C durante 24 h [95].

Cada muestra fue cortada y pulida con discos de ¼ µm por una de las caras para su posterior caracterización. Previo a los experimentos de lixiviación se realizó un recocido en dos etapas: a 600 °C en Ar/H₂ y a 1000 °C en Ar/H₂+H₂O, con el objetivo de fijar la estequiometría de las muestras.

Tabla 2-I Composición isotópica del Pu en el Th/Pu MOX para cada uno de los materiales fabricados incluido el Th/Pu MOX con 3 % Pu antes de la irradiación.

	Fracción Pu / % _p			
Isótopo	PuO ₂	Th/Pu MOX – 3 (pre-irradiación)	Th/Pu MOX-9	Th/Pu MOX-30
²³⁸ Pu	0.0148 ± 0.76	0.03	0.0697	0.0697
²³⁹ Pu	90.63 ± 0.01	91.51	88.62	88.62
²⁴⁰ Pu	9.11 ± 0.01	8.28	10.6	10.6
²⁴¹ Pu	0.17 ± 0.04	0.15	0.368	0.368
²⁴² Pu	0.07 ± 0.06	0.03	0.346	0.346

Durante el periodo comprendido entre 2001 - 2005 se irradió un varilla de combustible Th/Pu MOX al 3% en un reactor PWR comercial (4 ciclos) en la CN de Obrigheim (KWO) en Alemania [186]. La varilla se situó en uno de los tubos guía de un elemento combustible en el centro del reactor, hasta alcanzar un grado de quemado $\approx 38.8 \text{ MWd} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ HM}$ (Figura 2-3). La varilla contenía a su vez 17 pastillas de Th/Pu MOX fabricadas en el ITU. En la Tabla 2-I se muestran los valores de la composición isotópica de la fracción de Pu en cada una de las muestras.

En la Tabla 2-II se indica la composición química de las pastillas de ThO₂ dopadas (Th/Pu MOX) antes y después de su irradiación. Estas pastillas irradiadas, fueron trasladadas al JRC-ITU para ser cortadas en el interior de celdas calientes y de esta manera proceder a su caracterización. Tras la identificación, corte y caracterización de las pastillas, se utilizaron en ensayos de disolución con vaina.

Tabla 2-II Composición isotópica del Th/Pu MOX – 3 % Pu, antes y después de la irradiación

Isotopo	Antes de irradiar g·kg ⁻¹	Después de irradiar g·kg ⁻¹
Pu _{total}	32.7	8
²³² Th	967.3	935
²⁴¹ Am	0.2	0.1
²³³ U	-	14

Todo el material fabricado fue caracterizado mediante microscopía óptica, SEM y se determinó su densidad y relación O/M (mediante termogravimetría). En la Tabla 2-III se muestran las propiedades y dimensiones de los discos dedicados para los experimentos de lixiviación después del recocido. La fracción en peso Pu/(Pu+Th) se determinó mediante análisis de las disoluciones mixtas de partida empleadas en el proceso de fabricación Sol-Gel, por la dificultad de digestión en ácido de las muestras sinterizadas; la relación O/M se determinó mediante termogravimetría sometiendo las pastillas a 900 °C en atmosfera de aire durante 27 h.

Tabla 2-III Características geométricas y composicionales de los materiales de partida no irradiados empleados en los experimentos de lixiviación.

Material	Fracción Pu/(Pu+Th) / %	Densidad / %TD	Ø / mm	h1 / mm	h2 / mm	h3 / mm	Razón O/M
PuO ₂	100.00	8.6	7.140	1.50	1.48	1.90	1.998±0.002
(Th-Pu)O ₂ - 30	29.72	96.7	5.903	1.74	1.84	1.78	1.999±0.003
(Th-Pu)O ₂ - 9	7.92	98.1	5.906	1.40	1.74	2.18	2.000±0.003
(Th-Pu)O ₂ -3 (pre-irradiada)	3.3	95.4	8.050	1.78	1.80	1.97	1.99 ± 0.01
ThO ₂	0.00	98.8	5.780	1.48	1.48	1.48	2.001±0.003

La razón Pu/(Pu+Th) en las pastillas utilizadas en este trabajo de investigación es de 0.0323 y 0.0071 antes y después de la irradiación, respectivamente. Esta disminución en la proporción de Pu demuestra que durante el proceso de irradiación en el reactor se produjo el quemado del Pu de manera muy significativa.

Además de conocer la cantidad Pu quemado es necesario determinar la composición química del combustible Th/Pu MOX irradiado, inicialmente con una composición química conocida $(\text{Th}_{0.97}\text{Pu}_{0.03})\text{O}_2$ y que fue irradiado hasta alcanzar un grado de quemado de ~ 38.8 MWd/kg HM. En la Tabla 2-IV se muestran de manera comparativa los resultados obtenidos del análisis químico del combustible Th/Pu MOX irradiado frente a los valores obtenidos mediante la modelación con KORIGEN.

El programa ORIGEN (de su acrónimo en inglés, Oak Ridge Isotope GENERation and depletion code) se desarrolló en el Oak Ridge National Laboratory, EEUU. Este código de cálculo procesa una amplia base de datos nucleares con las condiciones iniciales del núcleo incluido el historial de irradiación. El código pertenece al sistema SCALE. Posteriormente, se desarrollaron nuevas versiones como es KORIGEN [187] (en Karlsruhe, Alemania) para adaptar los cálculos a otros tipos de reactores y formas de combustible, como los tipo MOX, a los que la versión inicial del programa ORIGEN no llegaba a cubrir con sus cálculos, ya que se pensó únicamente para aplicarse a los reactores americanos que se encontraban funcionando en los años 70 [188]. Con KORIGEN se consigue simular, para cada tipo de reactor y partiendo de unas bases de datos, cómo se produce la irradiación de los elementos combustibles en el seno del reactor hasta alcanzar un grado de quemado determinado y el periodo de decaimiento posterior. También, se tienen en cuenta otros parámetros como son las secciones eficaces de fisión y captura, los tipos de desintegración y periodos de vida media, rendimientos de fisión, etc.

El resultado proporciona una estimación de la composición y la actividad de los PA, PF y actínidos presentes en el combustible irradiado (CI), así como de los materiales que conforman el envainado. Estos datos permiten determinar las principales características del combustible nuclear irradiado en diferentes instantes de tiempo definidos por el usuario: inventario isotópico durante el periodo de irradiación y periodo de desintegración posterior, calor generado por los diferentes radionucleídos presentes, espectro de emisión gamma y de neutrones, actividad de los radionucleídos, etc. La cantidad de ecuaciones es igual al número de isótopos considerado, por tanto en KORIGEN hasta 1.400.

Los valores tales como calor total generado en el decaimiento y las emisiones de neutrones y radiación se calculan en el código mediante la suma de las contribuciones individuales de cada radionucleído presente. Para la aplicación de códigos de suma como KORIGEN se requiere la disponibilidad, en particular, de bibliotecas de datos nucleares completas y adecuadas para los nucleídos

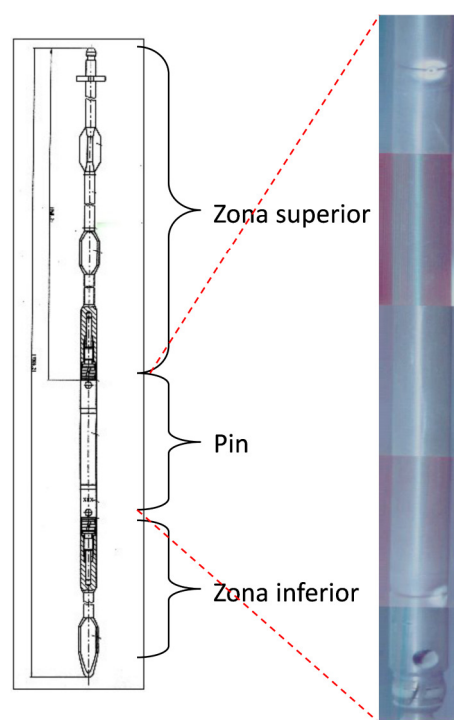


Figura 2-3 Esquema de la varilla irradiada PWR con un grado de quemado de 38.8 MWd/kg. El diámetro de la varilla es de 8.05 mm, gap varilla-combustible 0.17 mm, espesor varilla 1.28 mm y longitud de la zona conteniendo el Th/Pu MOX 3650 mm [111].

físiles, PF y elementos estructurales [189].

En la Tabla 2-IV se muestran tanto el inventario calculado a partir del código KORIGEN como el experimental, obtenido a partir de la digestión de un fragmento de muestra tratado mediante el proceso THOREX, a 150 °C a reflujo durante 6 h y posterior filtrado de la solución a través de un filtro de 1 µm PTFE. Las técnicas de análisis empleadas en esta cuantificación fueron un SF-ICP-MS (sector field inductively coupled plasma mass spectrometry) Element2 de ThermoFinnigan, TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry) con dilución isotópica, Cromatografía Iónica (Dionex IC) acoplada a un ICP-MS (Elan 5000 de Perkin Elmer) y Espectrometría gamma. Como se puede observar existe una gran similitud entre ambos valores, teórico vs. experimental.

Tabla 2-IV Inventario del Th/Pu MOX (3 % Pu) irradiado. Comparación entre los valores medidos y los modelados con KORIGEN

Actínidos	Inventario analizado / mg·(g fuel) ⁻¹	Inventario teórico KORIGEN / mg·(g fuel) ⁻¹
²³² Th	935.000	934.9000
²³³ U	14.500	14.5100
²³⁴ U	2.260	2.2580
²³⁵ U	0.538	0.5378
²³⁶ U	0.051	0.0508
²³⁸ U	0.0001	0.0001
²³⁷ Np	0.005	0.0045
²³⁸ Pu	0.234	0.2337
²³⁹ Pu	1.180	1.1770
²⁴⁰ Pu	2.530	2.5290
²⁴¹ Pu	2.110	2.1060
²⁴² Pu	1.310	1.3700
²⁴¹ Am	0.167	0.1667
²⁴³ Am	0.377	0.3770

Si se compara la composición inicial del Th/Pu MOX (Tabla 2-II y Tabla 2-I) frente a la del combustible Th/Pu MOX irradiado (Tabla XVIII) se observa que el quemado del Pu produce un incremento de Am y de ²³³U. Además, de una composición inicial de Pu del 3 % se ha logrado una reducción de dicho inventario hasta un 0.77 %; por tanto queda evidenciado que no existe producción de nuevos inventarios de Pu, sino que la reducción del isótopo fisil ²³⁹Pu con respecto al Pu total es de en torno al 75 %.

A continuación se muestra una gráfica comparativa entre el inventario calculado a partir del código KORIGEN y el experimental.

Como se ha mencionado al inicio de este apartado, después de la irradiación, la varilla de Th/Pu MOX fue trasladada al JRC-ITU provista en sus instalaciones de celdas calientes. La varilla irradiada conteniendo las pastillas de combustible Th/Pu MOX (3% Pu), una vez recibida en las celdas calientes fue caracterizada mediante inspección visual para verificar la ausencia de fisuras y su buen estado. Tras la inspección visual se realizó una perfilometría a la varilla mediante análisis de espectrometría gamma, para la identificación de la correcta distribución de las pastillas y comprobar la ausencia de material desprendido de éstas en el plenum (Figura 2-6). Con este tipo de análisis se pretende por un lado identificar la posición de las pastillas para su posterior correcto corte y por otro identificar zonas calientes que hayan podido ser formadas por defectos del combustible o de la propia fragilización de la vaina.

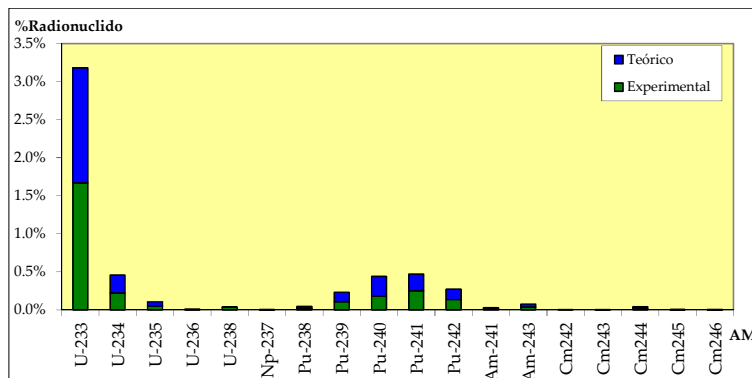


Figura 2-4 Comparativa entre inventario calculado y experimental en % de los diferentes actínidos que componen el Th/Pu MOX inicialmente dopado con un 3% de Pu e irradiado.

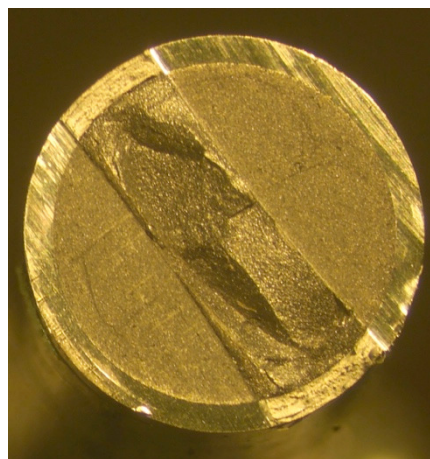


Figura 2-5 Imagen de uno de las pastillas de combustible Th/3%Pu MOX irradiado.

Para la realización de los ensayos de lixiviación se decidió usar las pastillas de combustible junto con la vaina (Figura 2-5). Se estudiaron ambas zonas como un todo para evitar la rotura y desfragmentación de las pastillas; esto implicaría la pérdida de zonas representativas, como la periferia de las pastillas en la que queda adherida a la vaina la zona más exterior del combustible, a modo de corona, con una mayor dureza y plasticidad frente a la parte central, cuyo grado de quemado es inferior y su fragilidad mayor. Estos estudios además permitirán evaluar el efecto de la vaina sobre la disolución del combustible. Una vez identificadas las posiciones de las pastillas irradiadas mediante perfilometría, se seleccionaron de la 7 a la 11 (Figura 2-7). La varilla conteniendo las pastillas fue cortada en discos y las superficies preparadas para su caracterización morfológica y posterior lixiviación en los diferentes entornos acuosos utilizados. Una de las muestras fue seleccionada para conocer su inventario experimental mediante lixiviación en

ácido. Los resultados obtenidos se han comparado previamente con los cálculos teóricos (Tabla 2-IV).

Previo a los ensayos de lixiviación se realizó una limpieza de la superficie del material para eliminar la posible existencia de finos (provenientes del corte) que incrementarían la concentración en solución para los ensayos de lixiviación. El procedimiento de limpieza superficial de los discos de Th/Pu MOX (y de todos los materiales lixiviados en esta memoria) consistió en su inmersión en acetona, secado y posterior inmersión en la misma solución lixivante que será posteriormente empleada en los experimentos de lixiviación (una semana). La última etapa fue transferir este material a un nuevo reactor conteniendo el agente lixivante empleado en la experimentación.

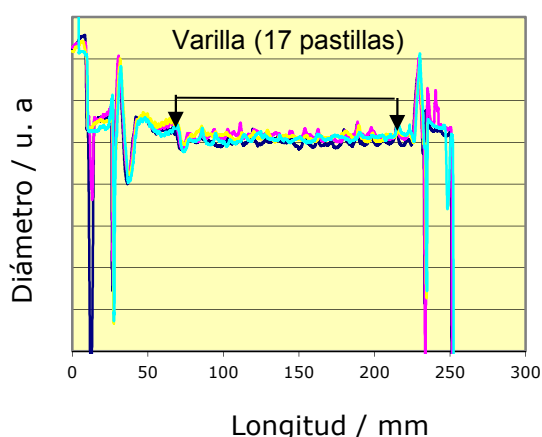


Figura 2-6 Perfilometría de la varilla del combustible Th/Pu MOX (3%) irradiado para la identificación y caracterización de las pastillas en función del análisis de espectrometría gamma.

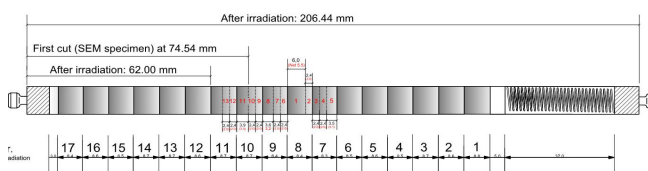


Figura 2-7 Distribución de las pastillas de Th-MOX(3%) en función del análisis de espectrometría gamma realizado en la varilla del combustible previo al cortado del material irradiado.

2.2 Técnicas de análisis y caracterización

En este apartado se describen las principales técnicas empleadas para el desarrollo de este trabajo de investigación, agrupadas en función del parámetro que evalúan.

2.2.1 Análisis químico

2.2.1.1 Espectrometría de masas con fuente de acoplamiento inductivo (ICP-MS)

La espectrometría de masas, en el campo de la química inorgánica, es una técnica de análisis de concentración multielemental a nivel de traza y ultratrazas con una magnífica precisión y sensibilidad [190]. Es capaz de cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica en muestras de diferente naturaleza en un amplio rango dinámico lineal (hasta 8 órdenes de magnitud). La técnica ICP-MS ha demostrado una elevada aplicabilidad en el análisis de actínidos gracias a la capacidad de alcanzar bajos límites de detección,

además de rapidez o la posibilidad de realizar análisis por dilución isotópica. Sin embargo, presenta algunas desventajas como son la existencia de interferencias de tipo isobáricas (por ejemplo, $^{238}\text{U}/^{238}\text{Pu}$ o $^{232}\text{Th}/^{232}\text{U}$) y poliatómicas ($^{239}\text{Pu}/^{238}\text{U}^1\text{H}$ o $^{240}\text{Pu}^1\text{H}/^{241}\text{Am}$). [191-193]

La técnica se fundamenta en la atomización de la muestra y su posterior ionización debido a la corriente de un plasma de Ar acoplado inductivamente. Este se encuentra a una temperatura de 6000 - 8000 K y a presión atmosférica. Los iones positivos son conducidos a través de una interfase hacia el detector que se encuentra a alto vacío (10^{-11} atm) pasando por un cuadrupolo [190].

El principal problema del análisis por ICP-MS son las interferencias isobáricas que, en algunos casos, puede resolverse acoplando sistemas que impidan o retarden su llegada al detector, como pueda ser utilizar sector de doble campo para resolver la masa a analizar o el empleo de una celda de colisión, acoplamiento de un HPLC y electroforesis capilar (CE).

La espectrometría de masas se fundamenta en la separación de especies atómicas por su diferente masa. Es una de las técnicas más importantes en el análisis elemental debido a: sus bajos límites de detección para la mayoría de sus elementos, su elevada selectividad y buena precisión y exactitud. Esta técnica ofrece numerosas ventajas frente a las técnicas espectrofotométricas:

- Muy bajos límites de detección que son, para muchos elementos, tres órdenes de magnitud más sensibles respecto a los métodos ópticos.
- Espectros notablemente más sencillos.
- Capacidad para medir relaciones isotópicas.

En cambio, también tienen una serie de desventajas:

- La deriva del instrumento puede ser del orden del 5 o 10 % / h (que se corrige mediante la adición de uno o varios patrones internos en la muestra)
- Presencia de determinadas interferencias.

La espectrometría de masas es capaz de proporcionar información en relación a:

- La composición elemental tanto cualitativa como cuantitativa de muestras sencillas o de matrices complejas.
- Relaciones isotópicas de átomos en las muestras.

La realización de un análisis cuantitativo implica una calibración externa a partir de un patrón elemental (o multielemental) y una calibración interna adicionando un patrón interno a la muestra. Los equipos comerciales suelen responder a un intervalo de masas de 3 – 300 uma, con la capacidad de separar iones que se diferencian en una unidad de m/z. Alrededor del 90% de los elementos de la tabla periódica se determinan con esta técnica, en tiempos cortos de medida, con límites de detección entre $0.1 - 10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ y con un escaso consumo de muestra.

En el presente trabajo, esta técnica ha sido fundamental en el análisis del comportamiento en disolución de los distintos materiales ensayados. Los límites de detección del equipo para cada uno de los analitos fueron determinados previamente.

Para los análisis se han empleado los siguientes equipos ICP-MS: ELAN 6000 de Perkin Elmer y ICP-Q- MS iCAP Q (con celda de colisión) de Thermo ambos con analizador cuadrupolo. Además, para la caracterización isotópica del ThO₂ se empleó un ICP-HR-MS Element (Thermo) con analizador de sector magnético. Para los análisis de muestras con una elevada radiactividad procedentes de los ensayos de solubilidad del Th/Pu MOX dopado con PuO₂, las concentraciones elementales en cada uno de los experimentos fue determinada mediante un espectrómetro de masas de alta resolución con fuente de ionización por antorcha de plasma "HR-ICP-MS" de ThermoQuest Finnigan MAT modelo ELEMENT 2 especialmente diseñado para manipular material radiactivo. La ventaja de los sistemas de alta resolución es su elevada resolución, bajo fondo instrumental y elevada transmisión iónica, lo que permite alcanzar límites de detección aún más bajos que por ICP-MS.

2.2.1.2 Determinación de ²³⁰Th

Para conocer la relación isotópica de la muestra inicial de Th, se procedió a su caracterización mediante dos técnicas, por un lado analizando una disolución ácida del sólido a través de ICP-MS y por otro, a través de la caracterización de la muestra sólida por espectrometría gamma.

2.2.1.2.1 *Separación radioquímica y cuantificación mediante ICP-MS*

Para la caracterización de la muestra patrón de ThO₂ (sólido en polvo), se disolvieron 3.6 mg de ThO₂ en 0.1 dm⁻³ de HNO₃ 4 M (preparado a partir de HNO₃ comercial suprapuro de Merck). La muestra fue sometida a un acondicionamiento previo mediante un proceso de separación radioquímica, utilizando para ello columnas de intercambio iónico (resina AG1-X8 con 100-200 µm de malla) que permiten separar y preconcentrar el ²³⁰Th [181]. A continuación, la concentración de ²³⁰Th fue cuantificada mediante ICP-Q-MS y por ICP-HR-MS.

Los equipos empleados para esta determinación fueron un ICP-Q-MS modelo X-Series2 (Thermo Scientific) en el cual se midió la muestra previamente tratada en la columna y un ICP-HR-MS en el que se analizó la muestra sin separación radioquímica. El calibrado previo se realizó con un patrón certificado de ²³⁰Th (Tabla II).

Tabla 2-V Límites de detección del Th en función del equipo empleado

EQUIPO	MUESTRA	Linealidad / M
ICP-Q- MS	Tratamiento previo de separación	0 – 4.6·10 ⁻¹¹
ICP-HR-MS	Sin tratamiento previo	0 – 8.7·10 ⁻¹¹
	Tratamiento previo de separación	0 – 8.7·10 ⁻¹¹

2.2.1.2.2 Caracterización isotópica por espectrometría γ

La espectrometría gamma es una técnica de caracterización radioquímica que se aplicó para la caracterización del patrón de ThO₂ de Johnson, Matthey & Co. Limited antes de ser ensayado. El objetivo fue destacar la presencia de elementos emisores de radiación γ en la muestra pertenecientes a la cadena de desintegración del ²³⁰Th. En el caso que el ²³⁰Th estuviera presente, sería imprescindible cuantificar en qué proporción se haya dicho elemento, ya que su comportamiento químico es exactamente igual al del ²³²Th.

Se utilizó un detector de Ge de alta pureza con una eficiencia relativa del 30 % y un analizador multicanal Canberra modelo GR2020. Los análisis de los espectros se realizaron con el software Genie-2000 (Canberra Industries Inc.). Las medidas se realizaron en el Laboratorio de Medidas de Protección Radiológica (LMPR) del CIEMAT aplicando la norma ISO 17025. El tiempo de recuento fue de 4270 s. Los radionucleídos determinados, con las correspondientes energías y eficiencias se muestran en la Tabla 2-VI.

Tabla 2-VI Caracterización radioquímica mediante espectrometría γ de la muestra patrón de ThO₂.

Radionucleído	Tiempo de vida media	Energías / keV	Eficiencias
²²⁸ Ac	6.15 h	911.26	3.08·10 ⁻²
		968.96	2.89·10 ⁻²
²¹² Pb	10.64 h	283.63	1.03·10 ⁻¹
		300.09	8.47·10 ⁻²
²¹² Bi	61 m	727.33	3.96·10 ⁻²
		785.37	3.62·10 ⁻²
		1620.74	1.82·10 ⁻²
²⁰⁸ Tl	3.055 m	277.37	9.00·10 ⁻²
		583.19	5.15·10 ⁻²
		860.53	3.27·10 ⁻²

2.2.2 Técnicas de caracterización de sólidos

Entre los parámetros físicos que más influyen en la solubilidad de un compuesto sólido en contacto con aguas subterráneas destacan las propiedades físicas del polvo, como son la granulometría, porosidad, cristalinidad, morfología, ASE o densidad [42]. Por esta razón, a continuación se describen brevemente las técnicas de caracterización de sólidos aplicadas, en algunos casos, tanto antes como después de ser lixiviados.

2.2.2.1 Microscopía: óptica, electrónica de barrido y de fuerza atómica

Para la caracterización de la morfología superficial de las pastillas de CeO_2 se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo FEG-SEM (Field-Emission Gun-Scanning Electron Microscope) modelo JSM 6335F de JEOL empleando un voltaje de 10 kV mientras que para las muestras pulverulentas se empleó un 6400 JSM de JEOL a 20 kV con cátodo termoiónico.

Para determinar la topografía de algunos de los materiales sinterizados inactivos, se empleó la microscopía de fuerza atómica mediante un AFM multimode Nanoscope III A (de Bruker).

Las pastillas de Th/Pu MOX dopadas con PuO_2 , después del proceso de fabricación y recocido y, antes de ser puestos en contacto con la disolución, fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido con una sonda acoplada para el análisis de la energía dispersiva de rayos X (SEM – EDX, Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray analysis). Las imágenes fueron tomadas con un equipo Philips XL40, con un detector de electrones secundarios (SE, secondary electron) y un detector de electrones retrodispersados (BSE, backscattered electron) operando a 25 kV.

2.2.2.2 Difracción de rayos X (XRD)

La estructura cristalina de los materiales sólidos se estudió mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). En el CIEMAT se dispone de un difractómetro X'Pert MPD de PHILIPS con la Cu-K_α ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$). Los resultados se compararon base de datos ICDD (Internacional Center for Diffraction Data)[194].

Los parámetros experimentales de medida del equipo se muestran en la Tabla 2-VII.

Tabla 2-VII Parámetros experimentales del DRX.

PARÁMETROS EXPERIMENTALES	VALOR
Posición de inicio (2θ)	2.02°
Posición final (2θ)	80.02°
Tamaño de paso (2θ)	0.04°
Tiempo por paso (2θ)	2.00°
Tipo de rendija de divergencia	Automática
Tamaño rendija de recepción / mm	0.10
Material del ánodo	Cu
Condiciones de operación	45 kV, 40 mA
Radio del goniómetro / mm	200

Para el análisis de la estructura cristalina de los materiales Th/Pu MOX dopados se empleó un difractómetro de rayos X Siemens D-5000 con ánodo de Cu (radiación Cu-K α) y filtro de Ni instalado en el JRC – ITU. La determinación del patrón de difracción se realizó abarcando un ángulo de difracción $20^\circ < 2\theta < 120^\circ$ y un tamaño de paso de 0.08 – 0.15 $^\circ$.

Para el cálculo de los parámetros de red se utilizó el programa CELREF [195].

2.2.2.3 Determinación del área superficial específica ASE (BET)

La superficie de un material sólido desempeña un papel crítico en muchos procesos, incluida la reactividad química. El área superficial específica (ASE) se define como el área de un material expuesta por unidad de masa, expresada en $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ en unidades del SI, aunque en este documento se expresarán los resultados en unidades de $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ debido a los pequeños valores de ASE en los materiales empleados. Para llevar a cabo la medida de esta magnitud, se aplicó la metodología BET de adsorción de N_2 a temperatura del N_2 líquido. A pesar de que lo recomendable en el caso de materiales con bajas ASE sea el empleo de Kr (18.5 \AA^2) [196-198] se prefirió el uso de N_2 debido a que su tamaño molecular es de 16.2 \AA^2 . La metodología BET fue propuesta por Brunauer, Emmet y Teller [199]. El fundamento de la técnica se basa en la adsorción de gases en la superficie del adsorbente, de manera que se forman multicapas de adsorbatos sobre dicha superficie y se define una isoterma de adsorción.

Para la medida del ASE se utilizó un equipo ASAP 2020 de Micromeritics. La cantidad de muestra empleada fue de $\approx 1 \text{ g}$, previamente desgasificada durante 8 horas a 80°C .

El valor obtenido permitirá normalizar los resultados de concentración y de tasa de disolución de los materiales sólidos empleados [197] y será fundamental incluirlo en los modelos de comportamiento del material en disolución.

No obstante, el ASE de un CI viene determinado por las modificaciones microestructurales experimentadas en el sólido debido a su historial de irradiación, también por la fractura por estrés térmico que da lugar a la formación de grietas radiales y circunferenciales y finalmente, estará condicionado por el posterior almacén tanto en húmedo como en seco, que provocarán tensiones por choque térmico [197, 200]. En el caso de los materiales dopados con Pu el ASE fue calculada geométricamente a partir de los datos de cada una de las muestras, ante la imposibilidad de determinar este parámetro mediante BET.

2.2.2.4 Determinación de tamaño de partícula. Difracción láser.

En el caso de los sólidos pulverulentos, para determinar el tamaño de partícula se utilizó la técnica de difracción láser que permite obtener una distribución de tamaños de partícula de manera rápida y simple. El equipo de difracción láser empleado es de Malvern serie 2600. Como fuente utiliza un láser tipo He-Ne (633 nm) con un diámetro de haz colimado de 9 mm que atraviesa una solución en la que el polvo se encuentra en suspensión e incide sobre la muestra. Este haz será difractado con un ángulo que está relacionado

directamente con el tamaño de partícula. La distribución que se obtiene representa un histograma de frecuencias por intervalos de tamaño de partícula.

En esta memoria y con el objetivo de facilitar la dispersión del sólido en el agente dispersante, se empleó una disolución de 1.2 - 3.6 mM $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, que se hace pasar por un circuito cerrado mediante un agitador. La lente empleada fue de 63 mm que permite la detección de tamaños contenidos en un intervalo entre 1.2 – 110 μm . Durante el proceso se miden 15000 réplicas (singularidades). Las lentes empleadas aparecen en la Tabla 2-VIII junto con los intervalos de detección (datos facilitados por el fabricante).

Tabla 2-VIII Condiciones de las lentes empleadas en la medida de la distribución de tamaño de partícula por difracción láser

Sólido	Lente / mm	Intervalo de detección / μm
CeO_2	63	1.2 - 110
Al_2O_3	100	1.9 - 181
ThO_2	63	1.2 - 110

2.2.2.5 Densidad del sólido

Las medidas de densidad de las pastillas de CeO_2 , PuO_2 y Th/Pu MOX dopado con distintos porcentajes de Pu se llevó a cabo mediante inmersión a presión atmosférica y a temperatura ambiente.

En el caso del material inactivo, CeO_2 , las medidas se llevaron a cabo con un kit de densidad YDK01MS asociado a la balanza analítica MSA125P-000-DA Serie CUBIS de Sartorius mediante inmersión en agua y etanol utilizando el "Principio de Arquímedes". Para el caso de las muestras activas, PuO_2 y las muestras de ThO_2 dopadas con Pu, la medida se realizó en una balanza Sartorius YDK01-0D. En ambos caso la propia balanza llevaba integrado un sistema de cálculo de los valores de ρ .

Para la determinación de la densidad de un sólido ρ_s en un líquido de densidad conocida ρ_L , en función de la temperatura, se aplica la siguiente ecuación:

$$\rho_s = \frac{m_{S(\text{aire})} \cdot \rho_L}{m_{S(\text{aire})} - m_{S(L)}} \quad <2.1>$$

Donde $m_{S(\text{aire})}$ corresponde a la masa del sólido en el aire y $m_{S(L)}$ es la misma masa pero medida en el líquido. La temperatura es controlada durante todo el proceso mediante una sonda de temperatura externa fijada al líquido de inmersión.

2.2.2.6 Termobalanza.

La estequiometría de las muestras es un parámetro imprescindible para conocer el grado de oxidación del material, y para ello es necesaria la determinación de la razón O/M. Los materiales analizados en este caso fueron PuO_2 y todas las pastillas de ThO_2 dopadas con PuO_2 . En el caso del ThO_2 polvo antes de ser lixiviado no fue necesario puesto que el Th se encuentra en su máximo estado de oxidación; si se realizó para el CeO_2 (polvo y pastilla) antes y después de lixiviar. Para la determinación de este valor mediante termogravimetría se empleó una termobalanza modelo Netzsch STA409 instalada en el interior de caja de guantes para las muestras dopadas con Pu, además de otra termobalanza de TA Instruments TA50 para los sólidos inactivos. La TGA se fundamenta en la determinación de la variación de la masa de una muestra en función de la temperatura.

2.3 Ensayos experimentales

2.3.1 Determinación de la densidad de puntos de coordinación

Los minerales son redes tridimensionales de enlaces donde una interfase no es más que una discontinuidad de la red [201] que conduce a la formación de grupos superficiales. Cuando estos minerales entran en contacto con un medio acuoso adquieren una carga eléctrica superficial como consecuencia de una redistribución de la carga en la interfase [202]. Uno de los parámetros fundamentales en los modelos de alteración del combustible a largo plazo son los puntos de coordinación superficiales, ya que estos, participan activamente en los procesos de complejación y disolución en la superficie del sólido.

Los puntos de coordinación superficiales en un óxido metálico en contacto con agua, son puntos de intercambio iónico calculados a partir del área superficial y están relacionados con la densidad de puntos hidroxilo superficiales; la densidad de puntos de coordinación es una medida de la capacidad de intercambio iónico con ciertos puntos superficiales ionizables [204]. La superficie de óxidos metálicos en solución acuosa está en forma hidroxilada debido a la quimisorción disociativa de moléculas de agua; dichos grupos hidroxilo superficiales son capaces de adsorber iones presentes en la solución mediante intercambio con protones de los hidroxilo o con iones hidróxido (Figura 2-8) [118, 205].

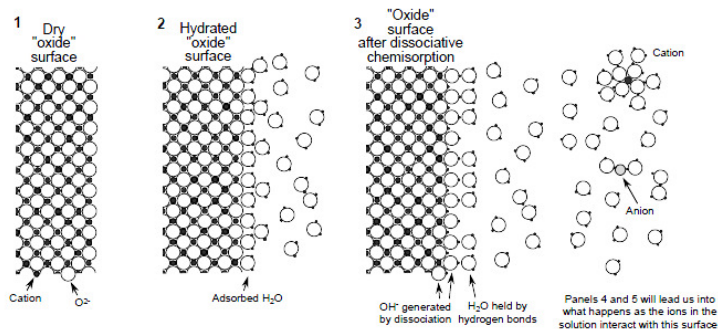
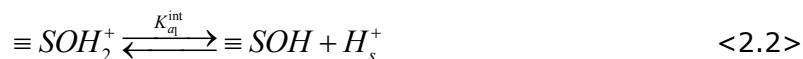


Figura 2-8 Representación del comportamiento anfótero que los óxidos metálicos hidratados exhiben en agua (representación extraída de Railsback's "Some Fundamentals of Mineralogy and Geochemistry") [203]. En la tercera etapa se puede observar el efecto de la adsorción de complejos propuesto por Parks & de Bruyn.

Los puntos de coordinación superficiales en un óxido metálico en contacto con agua, son puntos de intercambio iónico calculados a partir del área superficial y están relacionados con la densidad de puntos hidroxilo superficiales; la densidad de puntos de coordinación es una medida de la capacidad de intercambio iónico con ciertos puntos superficiales ionizables [204]. La superficie de óxidos metálicos en solución acuosa está en forma hidroxilada debido a la quimisorción disociativa de moléculas de agua; dichos grupos hidroxilo superficiales son capaces de adsorber iones presentes en la solución mediante intercambio con protones de los hidroxilo o con iones hidróxido (Figura 2-8) [118, 205].

Por tanto, se podría representar de forma esquemática y sencilla una reacción de equilibrio local (ecuaciones <2.2> y <2.3>) con sus correspondientes constantes de equilibrio para las reacciones de ionización anfotéricas en los puntos superficiales (ecuación <2.4>):



Donde el subíndice "s" se refiere al elemento/molécula adsorbido en la superficie del sólido.

$$K_{a1}^{int} = \frac{[\equiv SOH][H^+]_s}{[\equiv SOH_2^+]}$$

$$K_{a2}^{int} = \frac{[\equiv SO][H^+]_s}{[\equiv SOH_2^+]}$$

<2.4>

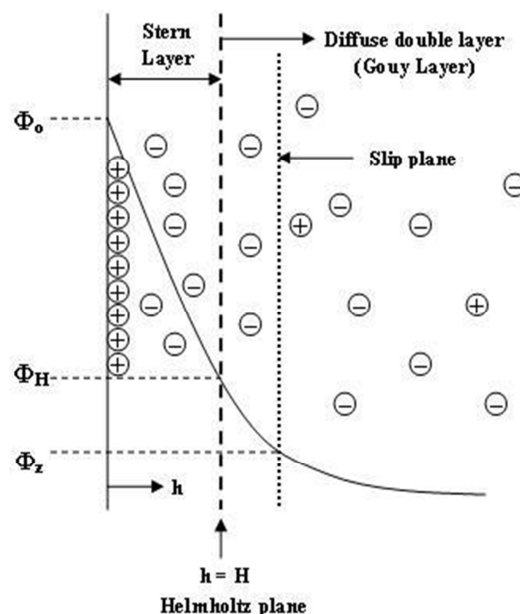


Figura 2-9 Distribución de la densidad de cargas eléctrica entre la superficie de un sólido y una disolución a través del modelo de

La interfase entre un sólido y la solución acuosa del medio es un sistema dinámico en el que la carga superficial desarrollada por el sólido se ve afectada por la presencia de moléculas de agua e iones. El sistema se suele representar mediante una doble capa eléctrica (Figura 2-9). Este sistema ideal constituye un modelo superficial en el cual ϕ_0 representaría el potencial medio en el plano de carga superficial σ_0 . La carga superficial de un sólido es el resultado de la ionización de toda la superficie del óxido según las reacciones representadas en las ecuaciones <2.2> y <2.3>, y está limitada por el número de sitios enlazantes [205, 206]. El desarrollo de esta carga superficial se debe a tres vías fundamentalmente según señala Stumm [118]:

“Doble capa eléctrica”

- Reacciones químicas superficiales, por ejemplo, con grupos funcionales ionizables (-OH, -COOH, -SH). Por consiguiente, la carga dependerá del grado de ionización y éste, a su vez, del pH. En el caso de los óxidos e hidróxidos; éstos poseen un comportamiento anfotérico que hace que la carga sea fuertemente dependiente del pH, por tanto a bajo pH sería positiva y a alto pH sería negativa. En un punto intermedio de pH, la carga de la superficie será cero.
- Puede ser debido a imperfecciones de red en la superficie del sólido o por sustituciones isomórficas en la red que provoquen un exceso o un déficit de electrones en la superficie.
- Por adsorción de especies hidrofóbicas.

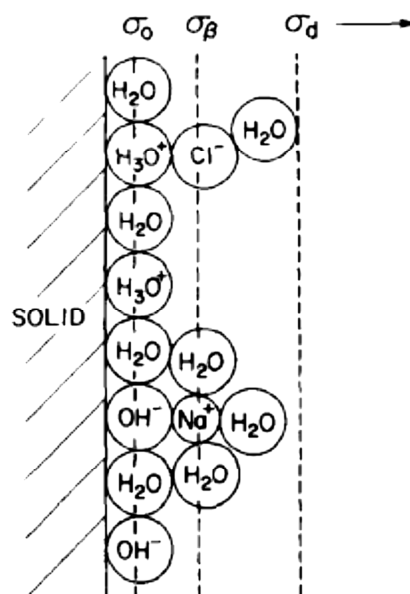
Existen diferentes maneras de representar esquemática y matemáticamente este proceso. El modelo más sencillo es el de Helmholtz-Perrin o “de doble capa rígida” en el que se representan una carga desarrollada por el sólido y una fila de contraiones adsorbidos. Posteriormente se desarrolló el modelo de Gouy-Chapman o “de doble capa difusa”. En el modelo de doble capa rígida sólo se consideran las fuerzas atractivas entre los iones de la disolución y las cargas superficiales del sólido, lo cual significa una disposición rígida de las cargas, mientras que en el modelo de Gouy-Chapman se incluyen también las fuerzas entre los iones de la disolución y la temperatura, que tiende a romper el orden creado por la interacción con el sólido. La disposición de los iones en la disolución, a una cierta distancia de la superficie, es entonces representada como una capa de iones difusa que se distribuye gradualmente desde la superficie del sólido hasta la disolución, donde σ_z correspondería a la carga en la capa difusa.

Por tanto, la carga superficial representada por el modelo de la capa difusa tendría diferentes componentes [118, 207]:

$$\sigma_P = \sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{IS} + \sigma_{OS} \quad <2.5>$$

1. Densidad de carga superficial neta “ σ_p ” (en $C \cdot m^{-2}$), que equivale a la suma de la carga estructural permanente debida a las sustituciones electrostáticamente isomórficas.

2. Densidad de carga estructural permanente " σ_0 " definida en el plano de la superficie, debida principalmente a sustituciones isomórficas.
3. Densidad de carga neta de H^+ " σ_H ",
4. Densidad de carga atribuida a iones diferentes de H^+ u OH^- adsorbidos en la esfera interna como complejos " σ_{IS} "
5. Densidad de carga atribuida a iones adsorbidos en la esfera externa " σ_{OS} ".



La carga generada en la superficie del sólido se equilibra con iones en disolución cercanos a la superficie que no formen complejos con otros grupos funcionales superficiales. Es posible, determinar experimentalmente " σ_H " a través de valoraciones ácido/base, tal y como se detallará más adelante.

La explicación más ampliamente aceptada [119] con respecto a la relación entre las reacciones de complejación superficial y la disolución del material se resume en que, como resultado de la formación de complejos superficiales de esfera interna, los enlaces metal-oxígeno se debilitan llegando a liberarse la especie metálica. Por tanto, la disolución estará controlada por la coordinación superficial.

Las mejoras aportadas por el modelo de Stern implican que los iones sólo pueden aproximarse hasta una distancia Φ_H del sólido, distancia que dependerá del tamaño iónico así como del tipo de interacciones que participen. Yates et al. [208] propusieron un sistema más complejo y realista, en el que se incluye la formación de "pares iónicos" en los puntos de coordinación superficiales como consecuencia de la presencia del electrolito. En este caso, las especies que componen el electrolito podrían adsorberse específicamente como contraiones, formando lo que se denominarían "complejos superficiales" según Davis [206] (Figura 2-10).

La carga superficial en la interfase sólido-solución es proporcional a la concentración de las formas iónicas de grupos hidroxilo superficiales.

Es evidente que no todos los oxígenos u otros átomos de la superficie van a estar hidroxilados, fundamentalmente debido a efectos estéricos. Finalmente, mencionar que los valores que suelen manejarse en la literatura en lo referente a puntos de coordinación superficiales de óxidos e hidróxidos se encuentran entre $1 - 22 \text{ nm}^{-2}$ [118, 209, 210]

Figura 2-10 Representación esquemática de la interfase de un óxido propuesta por Davis et al (1978) 480 en la que se muestran las posibles posiciones de carga de las moléculas para mantener la electroneutralidad.

2.3.1.1 Determinación del potencial Z (ζ)

Una de las metodologías más frecuentemente empleadas para la estimación de la diferencia de potencial eléctrico entre la superficie de un óxido y una solución es a través de métodos electrocinéticos. Consiste en observar la movilidad de las partículas de sólido en el electrolito al aplicar un campo eléctrico. Este tipo de medidas, a pesar de tener ciertas restricciones a nivel cuantitativo, son bastante útiles aportando información cualitativa sobre el signo de la carga superficial en diferentes medios. Además, permiten determinar el valor del punto isoeléctrico (IEP, Isoelectric Point). El IEP relaciona la concentración de los iones determinantes del potencial (PDI, Potential Determining Ions), es decir, los iones responsables de generar la carga/potencial de la superficie de una partícula, con el potencial electrocinético (ζ) cuando éste es cero. Los PDI más elementales son los H^+ y los OH^- . Como se ha señalado anteriormente, en modelos más complejos también se incluyen algunas especies o complejos que forman parte del electrolito.

Se define el punto de carga cero (PZC, Point of Zero Charge) de una superficie como la concentración de PDI cuando la densidad de carga superficial σ_0 es cero. Para los óxidos, este valor es el pH_{PZC} para una densidad de H^+ adsorbidos igual a la de OH^- adsorbidos. Únicamente cuando en la capa difusa la carga σ_d es cero, es decir, en ausencia de adsorción específica de iones, el IEP y el PZC son intercambiables.

Para la determinación del IEP se empleó un equipo Zetasizer Nano de Malvern ZS90 con autotitrador MPT-2. Para ello se dispersó cierta cantidad de sólido en KCl 0.001M como electrolito hasta obtener una relación de 15 mg de sólido en un volumen de 0.1 dm^{-3} . Como valorantes se emplearon HCl y KOH.

Para poder determinar la concentración total de puntos enlazantes superficiales $[\equiv\text{SOH}]$, se realizaron diferentes titulaciones potenciométricas. Ésta técnica ha sido ampliamente utilizada en la literatura para determinar diferentes propiedades superficiales de sólidos. Comenzó a emplearse para el estudio de SiO_2 por Bolt y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) por Parks & de Bruyn [202]. La metodología es sencilla, para ello se emplean cantidades conocidas de sólido suspendido en un electrolito "inerte". Generalmente se consideran inertes los electrolitos de iones monovalentes (K^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- , ClO_4^-). En este trabajo se utilizó una solución de NaClO_4 de concentración y volumen conocidos, a tres fuerzas iónicas diferentes. El NaClO_4 es un electrolito inerte adecuado ya que el anión ClO_4^- es lo suficientemente grande como para que la adsorción sobre la superficie del óxido sea

mínima. Esta técnica necesita trabajar a elevadas fuerzas iónicas de electrolito, para que los iones adsorbidos puedan quedar fijados al sólido en la interfase [211].

Para llevar a cabo las valoraciones potenciométricas de los sólidos, el método elegido en estos experimentos se conoce como "*fast-titrations*" o valoraciones rápidas en las cuales se consideran despreciables los efectos de solubilidad y se evitan procesos de adsorción lenta que puedan dar lugar a una reorganización de especies superficiales o de reprecipitación. Con esta metodología, apropiada para valorar óxidos simples, los intervalos de tiempo de medida serán lo suficientemente largos como para alcanzar el equilibrio, sin llegar a la disolución del material. En este estudio se emplearon intervalos entre 2 - 3 min. Los intervalos de tiempo permitieron establecer un procedimiento de trabajo en el que la relación óptima masa de sólido/volumen de electrolito fuera lo más elevada posible para evitar la valoración del electrolito (como elemento mayoritario), debido a la limitación de material (concretamente, en el caso de la pastilla de CeO_2). Fue necesario optimizar el método hasta que se comprobó que la relación óptima m/V era de $40 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Dicho valor se mantuvo constante durante todos los experimentos realizados con los óxidos pulverulentos presentados en esta memoria. Es preciso hacer nuevamente mención a que tanto las unidades de la razón masa/volumen ($\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) como las de ASE ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), no están expresadas en el sistema internacional ($\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ y $\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, respectivamente) debido a los bajos intervalos de trabajo de las medidas.

Teniendo en cuenta la incertidumbre asociada a la posible disolución del sólido durante el proceso de valoración, es necesario realizar al menos dos valoraciones del sólido empleando distintas cantidades de material. Los resultados que se presentan en este trabajo se han realizado siguiendo este procedimiento.

Los experimentos se realizaron en un reactor de polipropileno, ya que se comprobó previamente que, trabajando con reactores de vidrio, a valores de pH extremos, se producía la disolución de iones Si que contaminan las valoraciones. En ese caso, los átomos de Si competirían con los iones H^+ para interaccionar con la superficie del sólido. Por otro lado, aunque es posible la sorción en las paredes del reactor, tanto de sólido como de metal disuelto, es menos probable que esto ocurra con el polipropileno que con el vidrio inorgánico. Durante el proceso de titulación el sistema estuvo sometido a agitación constante, a fin de minimizar efectos de sedimentación del sólido (Figura 2-11).

Para las valoraciones potenciométricas fue necesario trabajar en atmósfera inerte "Ar", para prevenir la presencia de $\text{CO}_2(\text{g})$. La disolución del CO_2 atmosférico en el agua produce a pH elevado, las especies HCO_3^- y CO_3^{2-} , que pueden dar problemas asociados a la formación de precipitados catiónicos no deseados así como la carbonatación del valorante NaOH.

Previo al proceso de titulación, cada suspensión se acondicionó en el interior de caja de guantes (Ar) durante 24 h, en agitación, para conseguir condiciones lo más cercanas al equilibrio. Las titulaciones se llevaron a cabo añadiendo alícuotas determinadas tanto de HClO_4 como de NaOH en concentraciones idénticas a las del electrolito, todas ellas también almacenadas en la caja de guantes.

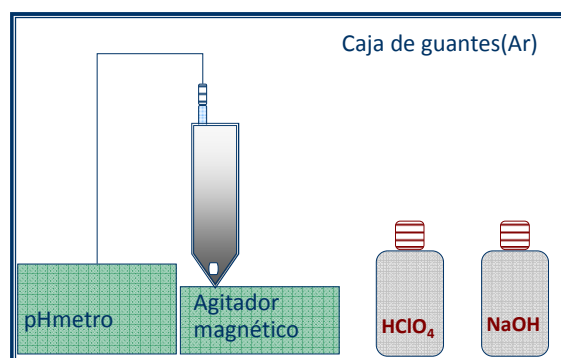


Figura 2-11 Esquema del diseño empleado para las valoraciones potenciométricas

El proceso de valoración se inicia al pH inherente de la propia suspensión (que suele coincidir con el PZC) [202]. A la suspensión del sólido se van añadiendo pequeñas alícuotas de ácido o base fuerte registrando simultáneamente en cada etapa el valor de pH y el potencial. Algunos autores realizan el proceso en cadena, es decir, al acabar la valoración con una fuerza iónica determinada regresan al valor de PZC para, continuar añadiendo sal en forma sólida de forma que aumente la fuerza iónica del sistema [202]. En este caso, el proceso se realizó de manera independiente para cada fuerza iónica y, de este modo, hacer comparables los ensayos evitando efectos de variación en la relación superficie sólida/volumen.

El electrodo de pH fue previamente calibrado a la temperatura de trabajo con tampones comerciales de pH 4 y 7. El electrodo de potencial también se verificó antes de comenzar los ensayos con un patrón comercial.

El tiempo de espera para cada adición fue de 60 s. A continuación quedaba registrado el valor de pH (como valor orientativo para el caso de la valoración del sólido y para hacer el calibrado en el caso de los blancos) así como el valor de potencial, mediante un electrodo de Ag/AgCl y un pH-metro de Metrohm modelo 867 pH Module. Se diseñó una metodología que incluía los ajustes de medida para cada punto de la valoración con los siguientes criterios (tanto de pH como de potencial):

1. Tiempo de espera de 60 s para adicionar el reactivo correspondiente
2. Tiempo mínimo : 60 s
3. Tiempo máximo: 120 s
4. Deriva de potencial: ± 0.5 mV

Aunque los valores de pH de las valoraciones fueron corregidos posteriormente con la ecuación de calibrado del electrodo, este valor fue monitorizado también a lo largo de los experimentos para obtener un pH orientativo.

Entre las posibles fuentes de error asociadas a esta metodología de trabajo se encuentran las relacionadas con el propio sólido, como son: su solubilidad, la cinética de los procesos que suceden en la interfase y la propia evolución del sólido [212]. En este último caso, si la fase sólida se disuelve durante los experimentos de valoración, habría que

averiguar en qué proporción y de qué manera afecta esto a los puntos anfóteros superficiales. Finalmente el sólido fue filtrado, lavado y secado a temperatura ambiente.

Es necesario realizar una segunda curva de valoración en el mismo intervalo de pH que el sólido valorado pero únicamente para el electrolito (fondo) y con la misma concentración. Idealmente, esta valoración del blanco debería realizarse con las especies que puedan solubilizarse del sólido, aunque, en este caso, para los materiales empleados, Al_2O_3 , CeO_2 y ThO_2 , la solubilidad es tan baja que, la hidrólisis de especies solubles al medio apenas va a contribuir al consumo de H^+ y OH^- . Una vez obtenidos los resultados, será necesario proponer un modelo que se ajuste a los datos experimentales.

El punto de cruce entre las diferentes curvas de valoración se conoce como punto de intersección común "CIP" (de su acrónimo en inglés, *Common Intersection Point*). Si este punto coincide con el punto de intersección en la curva del electrolito, se trata del PZC. Si no ocurriera así, indicaría la existencia de impurezas en el sistema y sería necesario tener en cuenta la posible disolución del sólido tomando alícuotas de la solución en cada punto de la valoración y determinando su concentración.

Para los cálculos de las curvas de densidad de carga superficial vs. pH y de densidad de sitios superficiales se utilizaron las ecuaciones ya publicadas anteriormente [213]. Para determinar los coeficientes de actividad, tanto de los H^+ como de los OH^- , en las diferentes condiciones de fuerza iónica se empleó la *Ley de Debye-Hückel ampliada* [113], ecuación <2.6>

$$\log \gamma_i = -A z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}} \quad <2.6>$$

Donde " γ_i " se define como el coeficiente de actividad de la especie "i", "z" corresponde a la carga del ion, "a" (Å) es un parámetro relacionado con el tamaño del ion e "I" es la fuerza iónica calculada como sumatorio de la concentración de cada ion " c_i " por el cuadrado de su carga " z_i "

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 \quad <2.7>$$

Finalmente los parámetros "A" y "B" corresponden a

$$\begin{aligned} A &= 1.82 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{3/2}; \quad A(\text{H}_2\text{O}, 25^\circ \text{C}) \approx 0.5 \\ B &= 50.3 (\epsilon T)^{1/2}; \quad B(\text{H}_2\text{O}, 25^\circ \text{C}) \approx 0.33 \end{aligned} \quad <2.8>$$

Donde " ϵ " es la constante dieléctrica del agua y "T" la temperatura.

De esta manera, para las condiciones de este trabajo, los valores de los coeficientes de actividad calculados se muestran en la Tabla 2-IX.

Tabla 2-IX Coeficientes de actividad de los iones H^+ y OH^- calculados a partir de la Ley de Debye-Hückel ampliada

I / M	a / Å	γ (25 °C)		
		0.1	0.01	0.001
H^+	9	0.83	0.91	0.97
OH^-	3	0.76	0.90	0.96

2.3.2 Ensayos de lixiviación

Un objetivo principal planteado en esta memoria es la caracterización y evaluación de la durabilidad química de la matriz de ThO_2 en condiciones de repositorio, tanto para el quemado del Pu para la producción de energía en reactores comerciales o de nueva generación, como para su posible uso como matriz, para inmovilizar AM y Pu. Ambos son aspectos de máximo interés actualmente en la industria nuclear. La durabilidad química de un material se evalúa mediante ensayos de lixiviación (corrosión) y posterior análisis de la superficie y de la disolución.

Para determinar la solubilidad de cada uno de los elementos sometidos a estudio en esta memoria (Th, Ce y Pu), se han realizado diferentes ensayos de disolución estáticos/solubilidad de los siguientes sólidos: ThO_2 (sin irradiar) en forma de polvo, CeO_2 (sin irradiar) en forma de polvo y pastilla, Th/Pu MOX (ThO_2 dopado con diferentes porcentajes de Pu (irradiado y sin irradiar)) en diversas aguas sintéticas y naturales. Los tiempos de contacto entre el sólido y la solución fueron superiores a 100 días, esperando que el sistema alcanzase el equilibrio.

Al tratarse de fases con una solubilidad muy baja, en estos ensayos de lixiviación se emplearon diferentes razones S/V (relación superficie de sólido frente a volumen de disolución). Este planteamiento permite determinar tanto la solubilidad de los componentes del material sólido, como evitar un efecto de la ASE o del volumen, en el caso de que exista o no un control de la velocidad de disolución [214]. Los ensayos de muestras sin irradiar se realizaron en caja de guantes y en condiciones anóxicas (atmósfera de Ar) mientras que con el material irradiado, por su elevada tasa de dosis, se trabajó en "celdas calientes" en las que la atmósfera posee una alta concentración de oxígeno.

Durante toda la experimentación, fue monitorizado el valor de $[O_2]$ dentro de la caja de guantes y éste siempre se mantuvo por debajo de 1 ppm. Al realizar ensayos sin renovación del lixivante, se facilita que el sistema alcance la solubilidad en tiempos de ensayo relativamente cortos.

2.3.2.1 Medios lixiviantes empleados

Los ensayos de lixiviación se han realizado en diferentes condiciones físico-químicas: composición química del medio, pH y condiciones redox. Para los ensayos de lixiviación se emplearon tres medios acuosos cuya composición química se representa en la Tabla 2-X.

Tabla 2-X Composición de las fases acuosas empleadas.

Ion	Agua desionizada	Agua granítica natural (Volvic)	Agua carbonatada (20mM NaHCO ₃ + 10mM NaCl)
	Concentración (mol·dm ⁻³)		
Na ⁺		5.04·10 ⁻⁴	3.0·10 ⁻²
K ⁺		1.69·10 ⁻⁴	-
Mg ²⁺		3.33·10 ⁻⁴	-
Ca ²⁺		2.88·10 ⁻⁴	-
HCO ₃ ⁻		1.16·10 ⁻³	2.0·10 ⁻²
Cl ⁻		3.86·10 ⁻⁴	1.0·10 ⁻²
SiO ₂		5.28·10 ⁻⁴	-
SO ₄ ²⁻		8.44·10 ⁻⁵	-
NO ₃ ⁻		1.0·10 ⁻⁴	-
pH	5.69	7.99	8.91
I calc/M	3.25·10 ⁻²	2.04·10 ⁻³	3.25·10 ⁻²

Como agentes lixiviantes se emplearon tres medios con diferente grado de complejidad y fuerza iónica. En primer lugar agua desionizada como medio libre de ligandos, un agua granítica mineral con composición representativa de agua de manantial natural (Volvic) y naturaleza compleja y, finalmente, agua carbonatada con una concentración 20 mM de NaHCO₃ y 10 mM de NaCl, para comprobar el efecto de los carbonatos y la fuerza iónica del medio en la disolución (Tabla 2-X).

2.3.2.2 Teoría. Tasa de lixiviación.

Los experimentos de lixiviación se desarrollaron en sistemas cerrados (tipo batch) en los cuales una masa de material conocida fue puesta en contacto con un volumen determinado de disolución. Se dejó evolucionar el sistema hasta alcanzar un estado de equilibrio, es decir, los elementos en este tipo de ensayos, se liberan continuamente al medio. La velocidad de dicha liberación va disminuyendo hasta que tiende a cero, al alcanzarse la concentración de saturación del elemento en estudio y, por tanto, idealmente el sistema tiende al equilibrio. Este tipo de ensayos se adecuan a reacciones lentas.

El análisis del área superficial específica N₂-BET se realizó antes y después de los ensayos de disolución (lixiviación), para observar cualquier cambio que pudiera tener lugar

en los materiales así como determinar la posible alteración del ASE y de la superficie debida a la corrosión del sistema bajo estas condiciones.

En materiales sólidos multicomponente, como es el caso del Th/Pu MOX, con la fracción del elemento f_j conocida, para calcular la molaridad del elemento lixiviado j se empleó la siguiente ecuación:

$$M_j(\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}) = \frac{C_{j,t} \cdot V_t}{A_j} \quad <2.9>$$

Donde $c_{j,t}$ es la concentración de j liberada en un tiempo t , V_t (l) el volumen de solución empleado para disolver el sólido y A_j es el peso atómico del elemento j .

Para poder comparar los resultados de concentración de los diferentes materiales en los distintos medios acuosos, es necesario calcular, a partir de la concentración medida en disolución, la concentración normalizada del elemento en cuestión, " $N_L(j)$ ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)", que es inversamente proporcional a la relación (S/V). Para ello se aplica la ecuación <2.10> partiendo de la hipótesis de que no existe formación de fases secundarias que puedan precipitar:

$$N_{L,j}(\text{g}\cdot\text{m}^{-2}) = \frac{c_{j,t}}{f_j} \left(\frac{ASE}{V_t} \right)^{-1} \quad <2.10>$$

donde ASE (m^2) corresponde al área superficial en el instante t en el reactor. En el caso de materiales dopados, es decir, multicomponentes, f_j sería la fracción en peso del elemento j en el sólido.

La tasa de disolución R_L en $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ se obtiene de la siguiente ecuación:

$$R_{L,j}(\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}) \cdot \nu_j = \frac{dc_j}{dt} \cdot \frac{V}{ASE} \quad <2.11>$$

donde $R_{L,j}$ es la tasa de liberación del elemento (j), ν_j corresponde al coeficiente estequiométrico del elemento y t es el tiempo de lixiviación, expresado en este caso, en días. En general para la mayoría de los minerales, este valor disminuye de forma parabólica para largos periodos de tiempo de acuerdo con la ecuación <2.12>([215]):

$$R_L(\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}) = k \cdot t^{-0.5} \quad <2.12>$$

En el presente trabajo, al tratarse de materiales muy poco solubles en los sistemas acuosos empleados con pérdidas de masa inferiores al 1.2% para los tiempos considerados, se descartó la aplicación de cualquier término corrector relativo a la pérdida de masa. En el caso de trabajar con materiales fácilmente solubles, habría que realizar la siguiente operación correctiva en el término masa que correspondería a la pérdida de masa por disolución (siguiendo la norma ASTM C1220-98, [216]):

$$m_t = m_0 - c_{j,t} \cdot V_t \cdot PM(\text{sólido}) \quad <2.13>$$

Donde m_0 y m_t son la masa inicial y la masa a un tiempo t correspondientemente, c_t la concentración medida en cada instante t , V_t es el volumen de muestra tomado y PM es peso molecular del material. El segundo término de la ecuación representa la masa disponible en cada instante de medida de la concentración.

Al representar gráficamente c_j vs t , la pendiente de la recta en la zona lineal, permite obtener la velocidad. Por supuesto, hay que tener presente que estos valores obtenidos a escala de laboratorio suelen sobrestimar los valores normalmente encontrados en la naturaleza, por motivos generalmente asociados a la superficie del mineral, como la densidad de puntos de coordinación [217].

El intervalo de la razón S/V empleada en los ensayos fue de $4 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$. Dicho valor fue calculado a partir del valor medido de ASE (BET) y se dejó evolucionar el sistema hasta 120 - 340 días. Todos los sólidos fueron lavados previamente en baño de ultrasonidos utilizando una disolución de HCl 0.01 M y posteriormente con agua. Finalmente fueron secados en desecador a vacío.

El sólido se sumergió en la disolución, y paralelamente se realizó un ensayo en blanco, que se emplea como referencia, en ausencia de sólido. Para asegurar que en el reactor se mantenían las condiciones de equilibrio durante el experimento, se extrajeron periódicamente alícuotas de 2-2.5 ml de muestra a través de una cánula insertada en un septum (Figura 2-12 y Figura 2-13). Tanto al inicio del experimento como a intervalos diferentes de ensayo, se monitorizó la evolución del pH, del potencial redox del sistema y se cuantificó la concentración de los respectivos analitos: Ce y Th. El potencial redox como el pH de cada muestra fue determinado pocos minutos después de sacar y filtrar la muestra. Estas operaciones se continuaron en el interior de la caja de guantes en atmósfera de Ar (Figura 2-14).

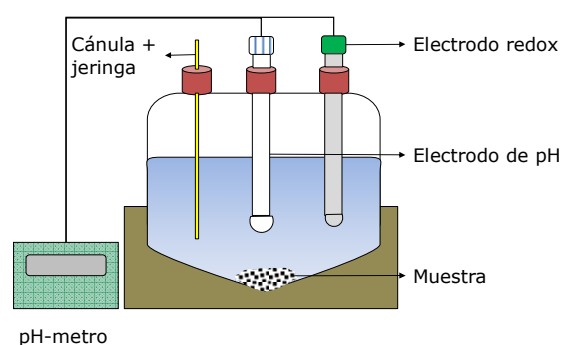


Figura 2-12 Esquema del reactor empleado en los ensayos de lixiviación

Una vez medidos el pH y el potencial redox, cada muestra fue dividida en dos, una fracción fue filtrada ($0.2 \mu\text{m}$) para descartar la presencia de partículas y otra ultrafiltrada (con membranas Amicon Ultra 3K-3000 NMWL de Millipore, tamaño de poro = 1-3 nm, a 1500 rpm durante 15 min), para estimar la existencia o no de coloides en disolución. En esta memoria se distinguirán los valores obtenidos en cada una de estas muestras. Las fracciones ultrafiltradas están marcadas con un sufijo "u".



Figura 2-13 Experimentos de lixiviación en caja de guantes y atmósfera de argón.



Figura 2-14 Caja de guantes empleada para las valoraciones potenciométricas de óxidos y algunos de los ensayos de lixiviación

Seguidamente las muestras fueron acondicionadas en viales de polietileno con HNO_3 10% para evitar la precipitación o sorción en las paredes del vial de los elementos objeto de estudio hasta su análisis por ICP-MS, utilizando como patrones internos el In y el Bi.

Tabla 2-XI Resumen de las condiciones experimentales y tiempos de lixiviación del CeO_2 en polvo y pastilla y ThO_2 en polvo.

	MQ				VOLVIC				20 mM NaHCO3+ 10 mM NaCl			
	Ensayo	m / g	V / ml	pH ₀	Ensayo	m / g	V / ml	pH ₀	Ensayo	m / g	V / ml	pH ₀
Blanco	Blanco	-	100	8.40	Blanco	-	100	7.71	Blanco	-	100	8.41
CeO ₂ pastilla	Ce1-MQ	0.2090	310		Ce2-V	0.2213	400		Ce3-C	0.2229	400	
CeO ₂ polvo	Ce-MQ	5.0145	120		Ce-V	5.2468	120		Ce-C	5.2834	120	
ThO ₂ polvo	Th-MQ	0.9884	170		Th-V	1.0117	170		Th-C	1.0460	170	
t / d	100			100				100				

La Tabla 2-XI muestra un resumen de las condiciones experimentales empleadas en los ensayos de disolución con los tres diferentes medios acuosos: MQ corresponde a agua ultrapura de calidad analítica MilliQ, VOLVIC es un tipo de agua mineral natural representada como V o GW "Groundwater" y finalmente un agua subterránea sintética con elevada concentración de carbonatos representada como C (ver composiciones en Tabla 2-X). Estos medios se han seleccionado para poder obtener resultados de estabilidad en entornos con diferentes pH y concentración de carbonatos. En el caso del agua mineral natural (V), se pretende además valorar el efecto que tendría la presencia de cationes y aniones en los procesos de disolución, lo que se aproximaría a un escenario más adecuado ante un almacenamiento del material. Aunque en la tabla solo se incluyen los valores de

algunos de los ensayos, todos fueron realizados con una réplica en paralelo exactamente en las mismas condiciones.

2.3.2.3 Lixiviación de Th/Pu MOX dopado (fresco y quemado)

Para poder conocer la estabilidad del Th/Pu MOX como residuo, sito en un AGP [9], se desarrollaron diferentes experimentos de disolución con material dopado irradiado y no irradiado, en las condiciones mencionadas con anterioridad.

Estos ensayos se realizaron con los materiales siguientes: ThO_2 , PuO_2 , ThO_2 -30% PuO_2 , ThO_2 -9% PuO_2 y ThO_2 -3% PuO_2 (quemado).

Los ensayos de lixiviación con combustible (fresco), se realizaron en reactores de vidrio tipo borosilicato, ubicados en el interior de caja de guantes, que proporcionan el blindaje adecuado en función de los campos de radiación existentes y con atmósfera de N_2 . En la Figura 2-15 se muestran los reactores empleados para los ensayos de disolución en el laboratorio de ensayos con material emisor α . Los reactores de lixiviación estaban contenidos en caja de guantes con atmósfera de N_2 y control de la concentración de O_2 en el interior (inferior a 0.012 atm medida in situ a través de un sensor de O_2 Orbisphere). Los agentes lixiviantes empleados fueron los mismos que los utilizados en los ensayos de disolución con CeO_2 y ThO_2 , es decir, agua ultrapura (pH = 5.7), agua granítica natural (pH = 8) y agua carbonatada (pH = 8.9).

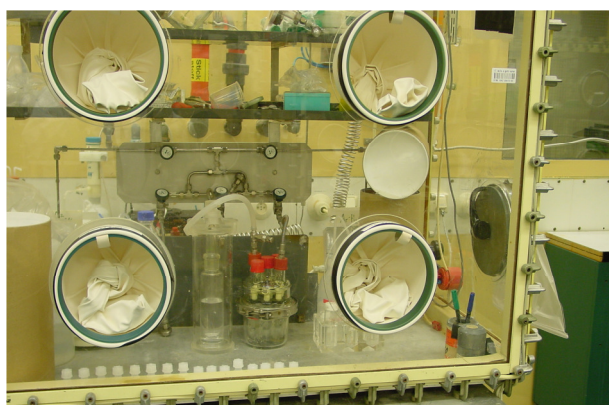


Figura 2-15 Caja de guantes en atmósfera de N_2 en la cual se desarrollaron los experimentos de lixiviación con Th/Pu MOX no irradiado



Figura 2-16 Celda caliente y manipuladores en donde se realizó la experimentación con Th/Pu MOX-3%Pu irradiado en atmósfera de aire.

Antes de iniciar los ensayos, el lixivante fue tratado para eliminar la presencia de O_2 disuelto, mediante purga con gas inerte durante varias horas. Se tuvo la precaución, a lo largo del ensayo, de evitar el contacto con la atmósfera de la caja de guantes (para evitar posibles contaminaciones de O_2) por lo que los reactores permanecieron sellados. Para eliminar la posibilidad de que existiera una capa superficial de óxido se realizó un prelavado

a cada muestra. Para ello se dejó la muestra durante un ciclo de una hora con el mismo lixiviante que el usado en el ensayo y, a continuación, reactor y lixiviante fueron sustituidos con lixiviante fresco y un nuevo reactor.

Los resultados que se muestran en la memoria son los obtenidos de una batería de tres ensayos con cada material, empleando un volumen de lixiviante de 40 cm³ para los tres tipos de agentes lixiviantes de diferente fuerza iónica.

Tabla 2-XII Características de las muestras dopadas empleadas en la experimentación

Material	PuO ₂			(Th,Pu)O ₂ -30%			(Th,Pu)O ₂ -9%		
Medio	MQ	V	C	MQ	V	C	MQ	V	C
Referencia	E-11	E-10	E-12	E-8	E-7	E-9	E-5E	E-4	E-6
Φ / mm	5.7	7.14	5.7	5.75	5.75	5.75	5.86	5.86	5.86
h / mm	1.5	1.48	1.9	1.74	1.84	1.7	1.4	1.74	2.18
m / g	0.504	0.508	0.508	0.457	0.497	0.465	0.38	0.44	0.497
Sgeom / m ²	7.79·10 ⁻⁵	1.13·10 ⁻⁴	8.50·10 ⁻⁵	8.34·10 ⁻⁵	8.52·10 ⁻⁵	8.26·10 ⁻⁵	7.97·10 ⁻⁵	8.60·10 ⁻⁵	9.41·10 ⁻⁵
ρ / mg·dm ⁻³	5.66·10 ⁵	5.81·10 ⁵	3.53·10 ⁵	4.21·10 ⁵	3.76·10 ⁵	4.41·10 ⁵	6.50·10 ⁵	4.20·10 ⁵	2.68·10 ⁵
Fracción Pu/(Pu+Th) / %				29.72			7.92		
SSA/ m ² ·g ⁻¹	4.64·10 ⁻⁴	6.69·10 ⁻⁴	5.02·10 ⁻⁴	5.47·10 ⁻⁴	5.14·10 ⁻⁴	5.33·10 ⁻⁴	6.29·10 ⁻⁴	5.86·10 ⁻⁴	5.68·10 ⁻⁴
PM /g·mol ⁻¹	276.064	276.064	276.064	267.612	267.612	267.612	264.990	264.990	264.990
f(Th)				0.6094			0.8063		
f(Pu)	0	0	0	0.2654			0.0714		
V i / ml	35	38	35	35	36	35	35	35	35

Los experimentos con Th/Pu MOX (3% Pu) irradiado se realizaron en el interior de celdas calientes debido al elevado campo de radiación de las probetas. La Figura 2-16 muestra el sistema de lixiviación, similar al utilizado en caja de guantes de la Figura 2-15, pero en este caso instalado en una celda caliente para la manipulación de combustible irradiado. Las masas de material irradiado, así como el tiempo de ensayo y pH inicial para cada tipo de experimento, se muestran en la Tabla 2-XIII). El tratamiento previo a la lixiviación del sólido está descrito en la sección 2.1.4.

Tabla 2-XIII Resumen de las condiciones experimentales y tiempos de lixiviación del Th/Pu MOX.

Fase acuosa	m / g	t / d	pH
MQ	0.9378	330	5.69
GW	0.9484	330	7.99
Disolución 20 mM HCO ₃ ⁻	1.0380	239	8.91

En los ensayos de lixiviación con combustible irradiado y dopado, el ASE de las muestras no pudo ser determinada por lo que, conocidas sus dimensiones, su ASE fue estimado mediante cálculos geométricos. Se conoce por otros autores [218, 219] que el valor que se obtiene mediante este cálculo es muy conservador, pero está consensuado por la comunidad científica debido a la gran dificultad que entraña la medida de tal valor, y más aún si se considera un combustible irradiado, donde el acceso a equipos está muy limitado. Por tanto el valor del ASE está subestimado frente al valor real, debido a que no incluye factores como la rugosidad de la superficie (que incrementaría el valor de superficie en un factor de 2-3), la porosidad, la existencia de defectos, grietas, etc. La razón superficie de sólido expuesta frente al volumen de lixiviante (S/V) empleada con las pastillas de Th/Pu MOX irradiado fue de $\approx 10^{-11} \text{ m}^{-1}$, por tanto, un valor muy pequeño comparado con los experimentos anteriores [220].

El pH de los diferentes experimentos se midió de manera similar a los ensayos de lixiviación en ausencia de radiación (al inicio, a distintos intervalos y al final del experimento) con un pH-metro de METROHM utilizando un electrodo de pH de la misma casa. Antes de cada medida, el electrodo fue calibrado con soluciones patrón de pH 4 y 7. De la misma manera, se realizó lo propio para determinar el potencial redox de cada sistema con un electrodo de Pt.

Durante los ensayos de lixiviación, se tomaron alícuotas de muestra a diferentes intervalos de tiempo, con un volumen de 2 ml de lixiviado. Cada una de las muestras se filtró a través de un filtro de membrana de 0.45 μm .

Las muestras correspondientes a los ensayos de solubilidad con combustible Th/Pu MOX irradiado se analizaron utilizando ICP-MS con sector de campo (SF-ICP-MS de su acrónimo en inglés Sector-Field Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry) de Thermo Scientific (Element 2) y un protocolo específico para manipular muestras radiactivas.

Después de los experimentos de lixiviación, los reactores de lixiviación utilizados para los experimentos (GW y MQ) se lavaron con 40 ml de HNO_3 al 1 % durante 20 h, las disoluciones de lavado también se analizaron por SF-ICP-MS.

2.4 Códigos empleados en la modelación

Los modelos son una herramienta necesaria que permiten avanzar un paso más allá de la experimentación para comprender y describir sistemas complejos y los fenómenos que tienen lugar. Evidentemente los sistemas resultan más complejos cuando se pasa de escala de laboratorio a sistemas naturales. La modelación suele dirigirse hacia reacciones químicas y equilibrios, aunque no hay que ignorar el efecto de procesos físicos (transporte másico) que afectan al medio circundante. Existen algunas terminologías con respecto a la modelación que es necesario definir: SISTEMA es la parte física que se quiere describir sobre la que tendrán lugar los procesos relevantes y CONDICIONES DE CONTORNO que son los datos acerca del estado inicial y las condiciones físicas del sistema. De esta forma, se podrán verificar y validar los modelos cuando las ecuaciones que se resuelvan a través de códigos lo hagan correctamente y se ajusten a una representación de los procesos que tienen lugar [221].

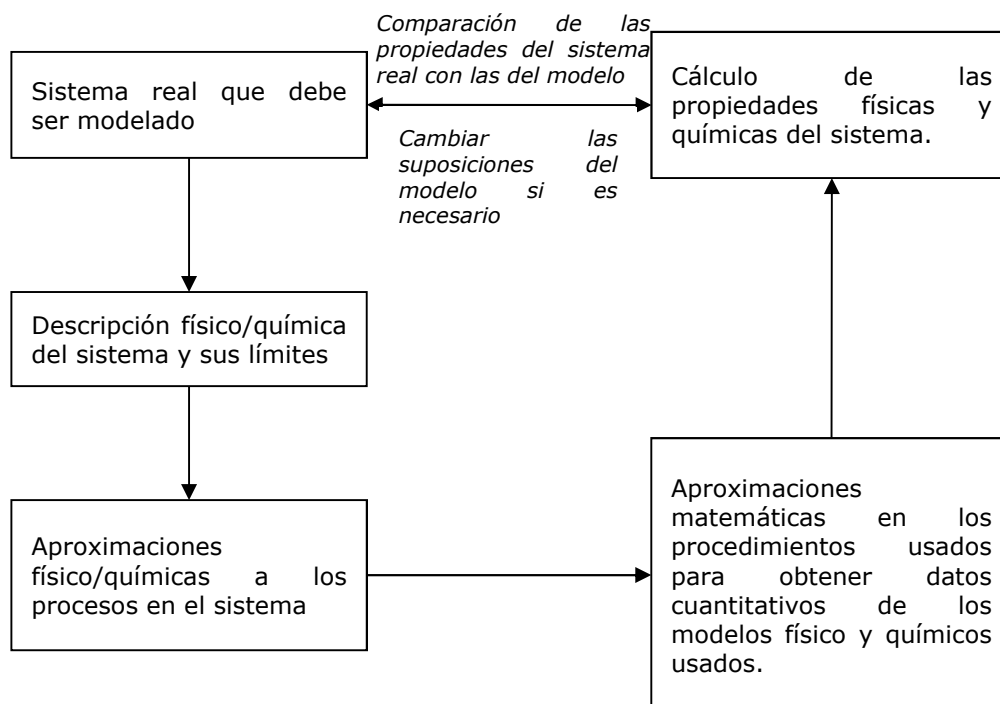


Figura 2-17 Esquema de las etapas de modelación y validación de un sistema simple (laboratorio) [221].

En la Figura 2-17 se ilustra de forma esquemática una representación del proceso de modelación y validación de un sistema simple a escala de laboratorio. Este tipo de sistemas sencillos e “ideales”, tal como los describen Grenthe y Domenech [221], están bien definidos, las variables suelen ser pocas y fácilmente controlables, permiten “obtener información cuantitativa que constituye la base para comprobar las diferentes teorías científicas”.

Para formular los objetivos de un modelo es fundamental definir, según los criterios del modelador, los siguientes conceptos [221]: Escenarios (descripción de las características, sucesos y procesos), Modelo Conceptual (teorías científicas, modelos y datos apropiados que en muchas ocasiones implican aproximaciones), Modelo matemático (ajustar el modelo conceptual a un forma de calcular las propiedades del sistema teniendo en cuenta las hipótesis de partida) y cálculos (que implica emplear los códigos adecuados y probados).

En la presente memoria se han empleado, en primer lugar los códigos termodinámicos PHREEQC [222] y MEDUSA [223] para los cálculos de especiación de los sistemas experimentales en equilibrio, a partir de constantes de equilibrio ya existentes. Lo que se obtiene es una primera aproximación a las reacciones químicas más importantes que tienen lugar en el sistema. Por otro lado, para el cálculo y extrapolación a periodos largos de tiempo (> 1000 años) se ha empleado el modelo MAM basado en el código de cálculo MAKSIMA [224] y desarrollado por CIEMAT, UPC, Enviro y ENRESA dentro del proyecto europeo SFS (Spent Fuel Stability project) [225]. En este último tipo de estimaciones se

deben describir e identificar apropiadamente el sistema y sus alrededores, los parámetros clave y definir si la corrosión está gobernada por procesos termodinámicos ("por qué" suceden las reacciones químicas) o cinéticos ("cómo" ocurren dichos procesos, es decir, los mecanismos) [221]

2.4.1 Cálculos geoquímicos termodinámicos: PHREEQC e HYDRA-MEDUSA

El objetivo de emplear códigos de cálculo es poder determinar o predecir las solubilidades de cada uno de los elementos en las condiciones experimentales seleccionadas, así como los límites que se pueden esperar en un almacén granítico o arcilloso. La hipótesis de partida considera que las condiciones del sistema serán reductoras debido a la interacción del agua con los materiales con los que se construyen las barreras de ingeniería del repositorio, en la mayoría de los diseños se incluyen el acero y subproductos de su corrosión como la magnetita [226, 227]. Dentro de este trabajo se propondrán tres valores de pH y redox (medio, inferior y superior) y uno para el caso extremo de considerar condiciones oxidantes. Es imprescindible resaltar que, en los cálculos de solubilidad, no se incluyen procesos de coprecipitación, por lo que los valores obtenidos para los elementos estudiados serán calculados respecto de las fases puras.

En los procesos que se están estudiando en este trabajo, los sistemas del Th así como para el Ce, la solubilidad está íntimamente relacionada con el pH (reacciones de hidrólisis), la temperatura (en este documento se considera temperatura ambiente constante) y la composición química del medio considerado (efecto de los ligandos existentes). El potencial redox, representado bien como Eh (potencial redox referido al electrodo estándar de hidrógeno) bien como $pe(=-\log_{10}a(e^-))$, describiendo la "actividad del electrón" en solución acuosa, en el caso del Ce afectará a su estado de oxidación [228]; sin embargo, el Th es un elemento que no se verá afectado por las condiciones redox del sistema.

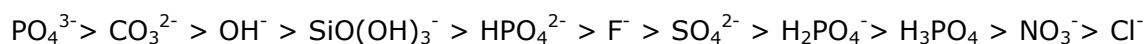
Para los cálculos realizados se ha tenido en cuenta que, en el área de la gestión de los RRAA, la NEA ha publicado y continua actualizando una serie de bases de datos termodinámicas, basadas en una revisión crítica de publicaciones tanto de actínidos, como PF o elementos y compuestos relevantes en las condiciones de repositorio. Existen numerosos códigos disponibles que aportan una correcta y completa información de la solubilidad y especiación de elementos en solución acuosa [229]. Tomando como punto de referencia la base de datos de la NEA [177, 179] y, en el caso del Ce la de SKB (Swedish Nuclear Fuel And Waste Management) [230] para las REE, en esta memoria se presentan los resultados obtenidos mediante los códigos PHREEQC v.3 [222] y MEDUSA [231] incluyendo la composición química de cada uno de los componentes del sistema experimental, es decir, el lixiviante. Los resultados serán comparados con otros valores ya publicados.

Para conocer la distribución de especies químicas en equilibrio con el sólido se empleó el código PHREEQC. Se trata de un código abierto que permite estudiar la especiación en equilibrio habitualmente aplicado en geoquímica para modelación termodinámica en sistemas acuosos. Desarrollado por Parjhurst y Appelo [232], incluye bases de datos termodinámicas disponibles para los usuarios incluyendo las constantes de equilibrio termodinámicas y coeficientes de actividad. En este sentido, el criterio del modelador es

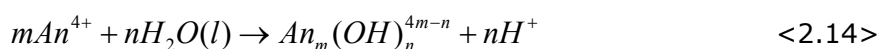
fundamental para definir las fases sólidas limitantes de la solubilidad (SLSP, Solubility-Limiting Solid Phases) para que, en los cálculos de solubilidad, se seleccionen apropiadamente las fases “reales” en los sistemas objeto de estudio.

Es importante redundar en que, para estudio del Th sólo existe un estado de oxidación estable Th(IV) así como su correspondiente ion acuoso Th^{4+} . Dicho ion es el menos hidrolizado de los iones conocidos Me(IV), por lo que el estudio experimental de la hidrólisis del Th, podría servir de análogo en el estudio de otros actínidos U^{4+} , Np^{4+} y Pu^{4+} . Sin embargo, como en todas las simulaciones y según indican otros autores en la bibliografía hay una serie de problemas asociados [152].

La afinidad del An por los ligandos presentes en el entorno acuoso afectará directamente a su especiación y, por tanto, a su concentración total en solución. Los hidróxidos se consideran los más relevantes, junto con los carbonatos, debido a su disponibilidad. Altmaier et al. [154] clasifican la fuerza de los complejos de actínidos con ligandos inorgánicos de la siguiente forma:



El peso de cada uno de ellos en la solubilidad dependerá del emplazamiento específico del almacén en el que se ubiquen los residuos. La estequiometría y constantes de equilibrio para las reacciones de hidrólisis en general se representan con la siguiente reacción



Los procesos de hidrólisis de Th(IV) en los que las concentraciones totales de Th son relativamente elevadas (entre 0.1 - 1 mM), predominará la formación de complejos polinucleares con altas cargas positivas, como $\text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+}$ o $\text{Th}_6(\text{OH})_{15}^{9+}$. Consecuentemente, es de suponer que los efectos electrostáticos desempeñen un papel significativo en la estabilidad de estas especies así como la fuerza iónica del sistema. El tamaño de estas especies polinucleares se estima entre 1-2 nm [152, 233].

El perclorato, cloruro y nitrato son los aniones que suelen emplearse en los medios iónicos para investigar la hidrólisis de Th (IV). No hay evidencia de formación de complejos entre Th^{4+} y ClO_4^- mientras que si se ha confirmado la existencia de complejos débiles con NO_3^- y en menor medida con Cl^- [152].

En la Tabla 2-XIV se muestran los diferentes estados redox de los An objeto de estudio en el presente trabajo, junto con las especies en disolución que formarían en presencia de los aniones que componen el medio lixiviante; la más compleja, el agua granítica natural (V) conteniendo Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- y CO_3^{2-} [154]. Para el caso del Pu la disponibilidad de datos es limitada, principalmente referido a hidróxidos o hidroxocarbonatos, frente al caso del Th, ampliamente referenciado [154]. En esta tabla se incluyen especies ternarias tipo An(IV)-OH-CO_3 .

Tabla 2-XIV Especies acuosas del Th y Pu seleccionadas en la base de datos de la NEA-TBD [152, 177, 179] así como los compuestos sólidos en equilibrio

Especies acuosas			Fases sólidas	
	Th	Pu	Th	Pu
Hidróxidos			Oxo-hidróxidos	
+III		PuOH^{2+}		$\text{Pu(OH)}_3(\text{cr})$
+IV	ThOH^{3+} Th(OH)_2^{2+} $\text{Th(OH)}_4(\text{aq})$ $\text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+}$ $\text{Th}_2(\text{OH})_3^{5+}$ $\text{Th}_4(\text{OH})_8^{8+}$ $\text{Th}_4(\text{OH})_{12}^{4+}$ $\text{Th}_6(\text{OH})_{14}^{10+}$ $\text{Th}_6(\text{OH})_{15}^{9+}$	PuOH^{3+} Pu(OH)_2^{2+} Pu(OH)_3^{+} $\text{Pu(OH)}_4(\text{aq})$	$\text{ThO}_2(\text{am,hyd,fresh})$ $\text{ThO}_2(\text{am,hyd,aged})$	$\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$
+V		$\text{PuO}_2\text{OH}(\text{aq})$		$\text{PuO}_2\text{OH}(\text{am})$
+VI		$\text{PuO}_2\text{OH}^{+}$ $\text{PuO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$ $(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$		$\text{PuO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$
Cloruros			Cloruros	
+III				
+IV	ThCl^{3+}	PuCl^{3+}		
+V				
+VI		$\text{PuO}_2\text{Cl}^{+}$ PuO_2Cl_2		
Sulfatos			Sulfatos	
+III		PuSO_4 $\text{Pu(SO}_4)_2(\text{aq})$		
+IV	ThSO_4^{2+} $\text{Th(SO}_4)_2(\text{aq})$ $\text{Th(SO}_4)_3^{2-}$	PuSO_4 $\text{Pu(SO}_4)_2(\text{aq})$	$\text{Th(SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	
+V				
+VI		$\text{PuO}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ $\text{PuO}_2(\text{SO}_4)_2$		
Nitratos			Nitratos	
+III				
+IV	ThNO_3^{3+} $\text{Th(NO}_3)_2^{2+}$	PuNO_3^{3+}		
+V				
+VI				
Carbonatos			Carbonatos	
+III				
+IV	$\text{Th(CO}_3)_5^{6-}$ $\text{Th(CO}_3)_4\text{OH}^{5-}$ $\text{Th(CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ $\text{ThCO}_3(\text{OH})_4^{2-}$	$\text{Pu(CO}_3)_4^{4-}$ $\text{Pu(CO}_3)_5^{6-}$	$\text{Na}_6\text{Th(CO}_3)_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	
+V		$\text{PuO}_2\text{CO}_3^{-}$ $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$		
+VI		$\text{PuO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$		

2.4.2 Modelación cinética de los ensayos de lixiviación

Cualquier análisis de riesgos de un repositorio exige conocer el comportamiento de los procesos cinéticos de alteración del CI a largo plazo en condiciones de repositorio. En el análisis de riesgos del AGP diseñado por ENRESA "ENRESA-2000" [9] se emplea el Modelo de Alteración de la Matriz (MAM) [234]. Este modelo permite extrapolar el comportamiento del combustible nuclear a largo plazo y ha sido previamente validado para combustibles con matriz de UO_2 , pero nunca para el caso del ThO_2 .

El principal dato obtenido del modelo MAM es la tasa de alteración del combustible, que determina la cantidad de Th que puede liberarse al medio ambiente. Los estudios de disolución del CI y sus análogos, permiten estimar el proceso de disolución del combustible en un AGP y las tasas de alteración de la matriz del residuo, a partir del momento en que se produzca el fallo de las barreras y por lo tanto el acceso del agua subterránea [235].

Con este enfoque, a través de la modelación con el MAM se pretende simular la disolución de las distintas matrices candidatas para RRAA en los diferentes medios estudiados, aplicando las reacciones que contemplan la radiólisis del lixiviante y proponiendo nuevas reacciones para cada una de las matrices. Esto se resolverá mediante la utilización del programa de modelación de reacciones cinéticas "Program for Chemical Kinetic Modelling" desarrollado en el grupo de investigación. Se trata de un código (libre) que, mediante la resolución de ecuaciones diferenciales acopladas, permite conocer la evolución de la concentración de las especies de un sistema [236, 237]. El motor de cálculo utilizado está basado en el código MAKSIMA [224] que emplea el método iterativo Newton-Raphson para resolver el sistema.

Para la modelación del proceso de disolución de los resultados experimentales presentados en este trabajo, se han empleado las ecuaciones cinéticas consideradas en el modelo MAM, desarrollado por CIEMAT, UPC y Enviro, que permiten establecer la tasa de alteración de la matriz de combustible, debido a la combinación de reacciones de oxidación y disolución (Anexo Tabla 8-V, Tabla 8-VI y Tabla 8-VII) [238-240].

Las nuevas ecuaciones propuestas para la modelación del combustible con matriz de Th están descritas en la Tabla 2-XV:

Tabla 2-XV. Reacciones de alteración propuestas para la matriz de Th

Ec. nº	Reacción	$K_{\text{cinética}} (\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
120	$\text{ThO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ThO}_2 (\text{hyd})$	$k(120) = 1\text{E}-15$ (k_1 en fig.)
121	$\text{ThO}_2 (\text{hyd}) + \text{H}^+ \rightarrow \text{Th}^{4+}$	$k(121) = 1\text{E}+01$ (k_2 en fig.)
122	$\text{ThO}_2 (\text{hyd}) + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{ThOHCO}_3$	$k(122) = 1\text{E}-07$ (k_3 en fig.)
123	$\text{ThO}_2 + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{ThOHCO}_3$	$k(123) = 1\text{E}-08$ (k_4 en fig.)

Una característica de los equilibrios heterogéneos es que son proporcionales al área superficial en contacto con la fase acuosa (interfase) y, a su vez, el "número de encuentros que concluyen en una reacción es proporcional a la superficie expuesta y a la concentración

de reactivos en solución" [221]. Una de las conclusiones del proyecto MICADO precisamente es remarcar que "la velocidad de reacción de la matriz de combustible dependerá críticamente del área superficial" [220]. Por otro lado, puesto que toda la superficie no es igualmente reactiva, sino que depende de la densidad y estructura de los átomos en la superficie, es necesario incorporar estos datos en los cálculos. En el modelo de disolución de la matriz de Th, se describen la reactividad de la nueva fase en función de los resultados de caracterización microestructural presentados en este documento:

- En cada uno de los casos se tendrán en cuenta las características geométricas y composicionales de cada material.
 - El área superficial específica, es constante y no variará durante todo el proceso de lixiviación.
 - La densidad de puntos de coordinación será constante en cada intervalo de tiempo, es decir, se asume una regeneración de átomos disponibles cada vez que se disuelva un átomo.
- La tasa de dosis y los valores G no son relevantes en el caso del estudio del Th ya que la generación de especies radiolíticas (que a su vez darán lugar a la formación de especies oxidantes y reductoras), no afectarán al Th^{4+} al tratarse de un elemento no sensible a las condiciones redox.
- Se tendrá en cuenta la composición química del agua en cada caso. Las condiciones presión y temperatura consideradas son 0.1 MPa y 298 K (condiciones estándar).

Para la matriz de ThO_2 se propondrá un sistema de ecuaciones que intentará reproducir el comportamiento de lixiviación de las matrices en las condiciones consideradas en este trabajo de investigación.

3 Resultados y discusión

3.1 Caracterización del material base

En este capítulo se procederá a describir las características de todos los materiales empleados en este trabajo. Todos los materiales fueron caracterizados de manera similar, lo que permitirá realizar con posterioridad el estudio comparativo de su comportamiento y posterior extrapolación a las condiciones de un repositorio.

3.1.1 Alúmina

En primer lugar se procedió a su caracterización microestructural mediante XRD. El objetivo es determinar la naturaleza y estructura cristalina del material. El difractograma empírico obtenido se muestra en la Figura 3-1 (comparado con la ficha JCDPS [194] 043-1484 correspondiente a la fase identificada), permite comprobar que la alúmina es una fase cristalina tipo corindón (HCC) con un elevado grado de cristalinidad. Además de verificarse que se trata de una alúmina con un elevado grado de cristalinidad, se detectó la presencia de una pequeña cantidad de impureza, identificada como beta alúmina sódica $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, subproducto de la alúmina formado probablemente durante su fabricación y manipulación.

Una vez determinada la microestructura se procedió a la determinación del ASE (mediante la metodología BET) y la distribución del valor del tamaño de partícula. El valor de ASE (BET) medido (utilizando como adsorbato el $\text{N}_2(\text{g})$) fue de $0.179 \pm 0.001 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Si bien este valor es inferior a otros existentes en la literatura (Davis et al. midieron para esta fase un valor de ASE de $13 - 16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [241]), ésta diferencia está asociada tanto a la metodología empleada como a la naturaleza del material. Para el análisis y cálculo del ASE, en los datos propuestos por Davis et al [241] se utilizó la técnica BET monopunto, mientras que en este trabajo de investigación se ha utilizado la técnica multipunto que permite calcular el ASE con mayor precisión [242].

Con el objetivo de describir la morfología del material sometido a estudio, se determinó la distribución de tamaño de partícula de la muestra. La población obtenida, en función de los tamaños, se presenta en la Figura 3-2, donde se observa tanto la distribución del tamaño de partícula como el histograma de frecuencias acumuladas. Para la determinación del tamaño promedio se realizaron varios muestreos, lo que permitió determinar un valor de $58 \pm 38 \text{ }\mu\text{m}$. Este valor promedio de tamaño corresponde a micropartículas. Como se puede observar en el histograma de población, el tamaño de las partículas es muy homogéneo, lo que facilitará, con ayuda de agitación, mantener el material en suspensión (contacto íntimo con la disolución) a lo largo de las valoraciones potenciométricas y una homogénea reactividad de toda la muestra.

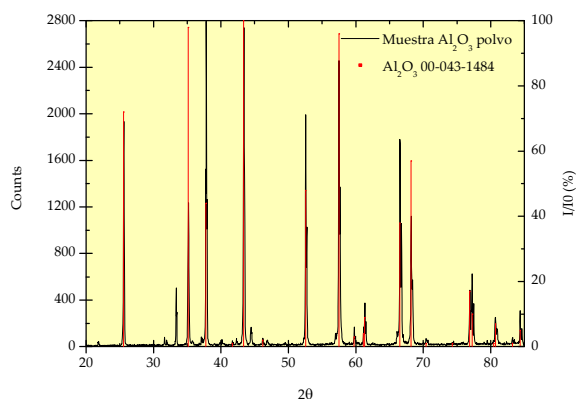


Figura 3-1 Difractograma de la Al_2O_3 comparado con la ficha JCPDS 00-043-1484 para esa fase [194].

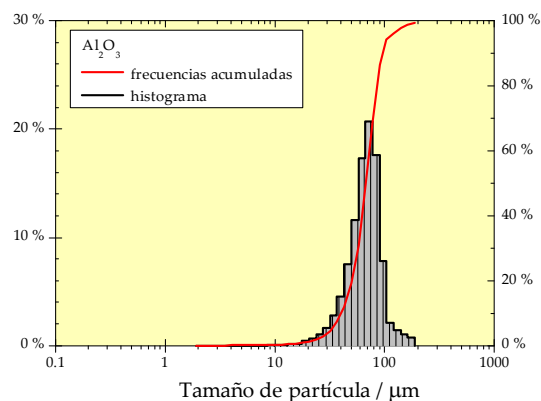


Figura 3-2 Histograma de población de tamaño de partícula de la Al_2O_3 .

3.1.2 Óxido de Ce

En este trabajo se utiliza el CeO_2 por ser un material análogo al PuO_2 para estudiar su comportamiento y como subproducto formado durante la irradiación de los combustibles Th/Pu MOX. Otra aplicación, detallada en la sección 1.3.1, es el estudio de estabilidad de dicho material como IMF una vez irradiado como blanco de transmutación y en condiciones de repositorio. Este material fue fabricado siguiendo el mismo procedimiento que el Th/Pu MOX. Al no contener isótopos radiactivos, permite su estudio y caracterización con técnicas convencionales y sin medidas de protección radiológica.

Siguiendo la misma metodología aplicada para el material de referencia (es decir, Al_2O_3), se procedió a la caracterización del CeO_2 ya que es fundamental para los estudios experimentales, para su discusión y modelación que se van a presentar con posterioridad.

El análisis microestructural de las muestras de CeO_2 mediante XRD indicó (Figura 3-4, Figura 3-5 y Figura 3-6) que se trataba de sólidos con una elevada cristalinidad y pureza. El patrón experimental obtenido presenta un ajuste coincidente de los máximos de difracción con la ficha JCPDS 01-081-0792 del CeO_2 [194], con independencia de la procedencia de los materiales de CeO_2 .

El siguiente paso en la caracterización del material es el estudio de la distribución del tamaño de partícula para cada uno de los materiales. Los resultados obtenidos del histograma de población y frecuencia para

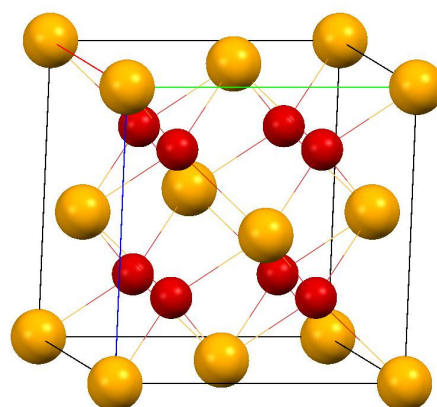


Figura 3-3 Estructura de CeO_2 perteneciente al grupo espacial Fm-3m . (ICDD 01-081-0792, $a = 5.4124 \text{ \AA}$).

cada una de las muestras se presentan en la Figura 3-7 y la Figura 3-8 (muestra Al y AA, respectivamente). Se constata que, en ambos casos, la distribución de tamaños es bastante similar, si bien cuando se determina el tamaño medio de la distribución, la muestra de CeO_2 Al tiene un tamaño medio menor que el CeO_2 AA (8.51 frente a 19.1 μm , respectivamente). En la Tabla 2-VIII se resumen los valores obtenidos para cada una de las muestras, incluyendo las cuatro muestras correspondientes a discos de CeO_2 sinterizado. La diferencia en las medidas está asociada al proceso de fabricación y manipulación de la muestra previa a su envasado.

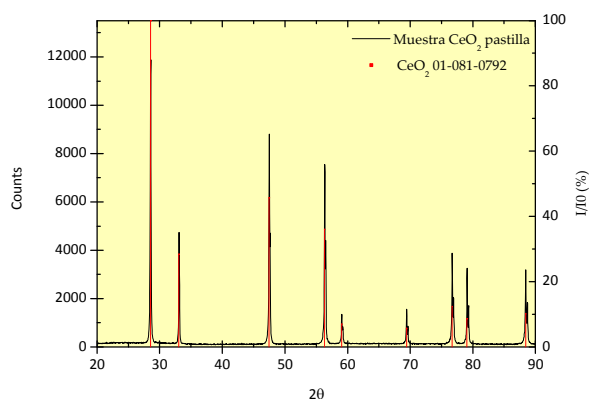


Figura 3-4 Diffractograma de la pastilla de CeO_2 coincidente con la ficha JCPDS 01-081-0792 correspondiente al CeO_2 [194].

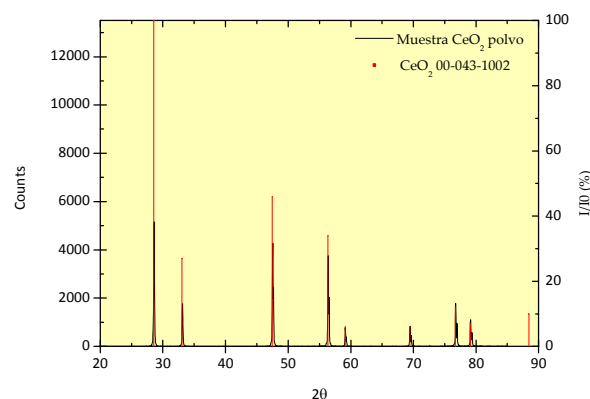


Figura 3-5 Diffractograma de CeO_2 en polvo Al coincidente con la ficha JCPDS 01-081-0792 correspondiente al CeO_2 [194].

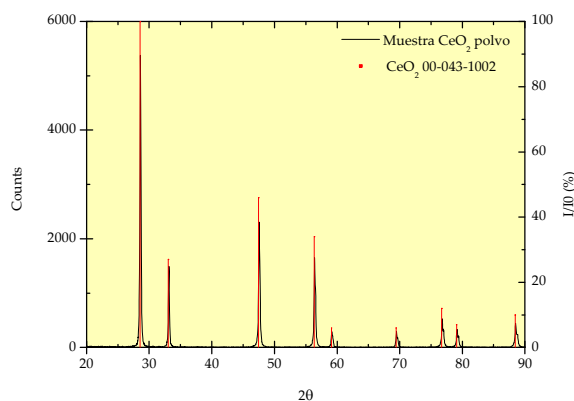
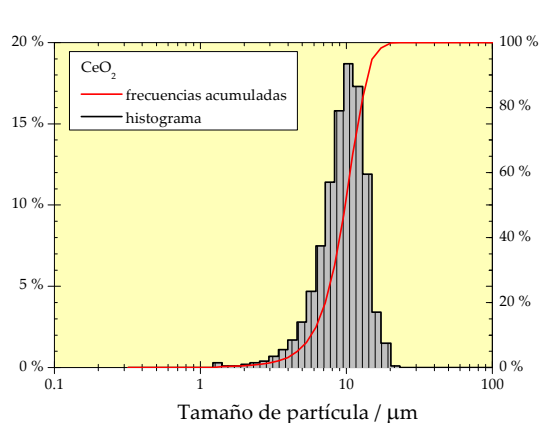
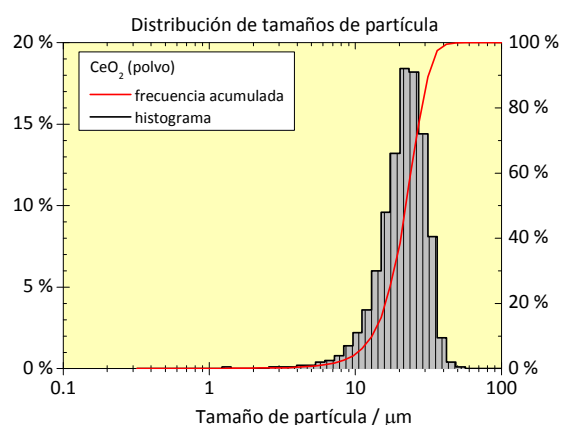


Figura 3-6 Diffractograma de CeO_2 en polvo AA coincidente con la ficha JCPDS 01-081-0792 correspondiente al CeO_2 [194].

En el caso de la pastilla de CeO_2 , fabricada mediante precipitación sol-gel del correspondiente hidróxido en forma coloidal en una solución de amoníaco, el tamaño de las microesferas antes de la sinterización estará comprendido en el intervalo entre 10 – 600 μm [94, 243], lo que conduce a tamaños de grano de aproximadamente 20 μm en las pastillas sinterizadas.

Figura 3-7 Distribución de tamaño de partícula de la CeO₂ (Al)Figura 3-8 Distribución de tamaños de partícula del CeO₂ (AA)

Al observar las medidas de ASE determinadas para este material con la técnica BET (Tabla 2-VIII), se observan discrepancias razonables entre las diferentes muestras. El ASE de las pastillas es mayor ($57\text{--}63\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), debido tanto a la porosidad propia del material como consecuencia del proceso de fabricación [218], como al pequeño tamaño de partícula del material que se consigue por sol-gel.

Tabla 3-I Medidas del área superficial específica y del tamaño de partícula medido por difracción láser de las muestras de CeO₂.

BET	Área superficial específica / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Tamaño de partícula / μm
CeO ₂ -1	57.5239 ± 1.1476	No procede
CeO ₂ -2	63.1821 ± 1.7225	No procede
CeO ₂ -3	60.2467 ± 1.0841	No procede
CeO ₂ -4	62.0483 ± 1.1714	No procede
CeO ₂ polvo Al	1.1317 ± 0.0229	8.51 ± 5.53
CeO ₂ polvo AA	5.9322 ± 0.0095	19.10

Para caracterizar el tipo de porosidad presente en las pastillas de CeO₂ sinterizadas, fabricadas mediante el proceso sol-gel, se procedió al estudio morfológico de la superficie de la muestra mediante SEM. Como se puede observar en la Figura 3-9 la pastilla revela una gran porosidad heterogénea, tanto en su tamaño como en su distribución. A mayores aumentos (Figura 3-10 y Figura 3-11) se constata la presencia de límites de grano equiaxiales característicos de materiales sinterizados y la presencia de porosidad, posiblemente asociada a la dureza del material. El tamaño de grano observado en la pastilla es de aproximadamente $20\text{ }\mu\text{m}$, que correspondería al tamaño de grano medio que tendría un combustible fresco antes de ser irradiado. Por lo tanto podemos considerar que el material que se está empleando simula bien las características físico-mecánicas de un combustible real.

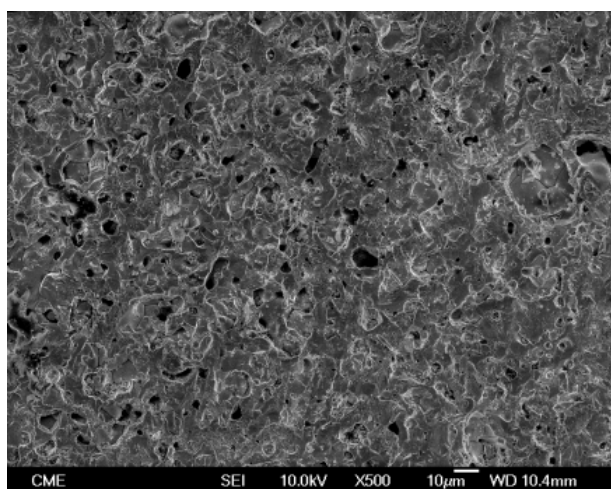


Figura 3-9 Micrografía de la superficie de una pastilla de CeO₂.

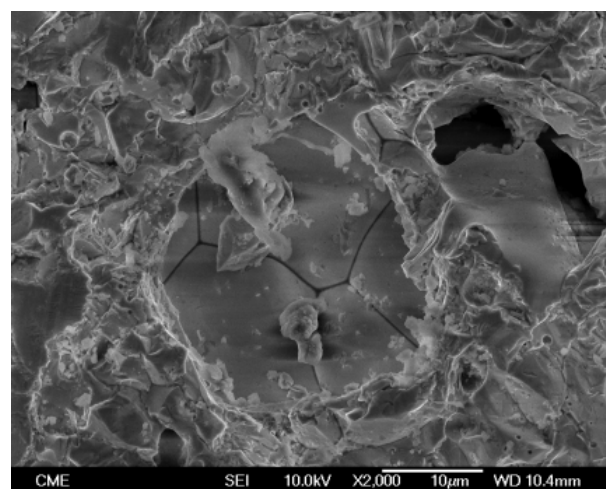


Figura 3-10 Micrografía a mayores aumentos de una zona de la Figura 3-9.

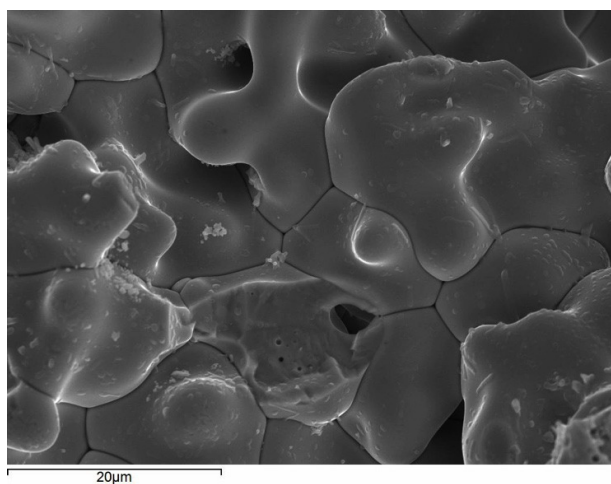


Figura 3-11 Micrografía a mayores aumentos de una zona de la Figura 3-9.

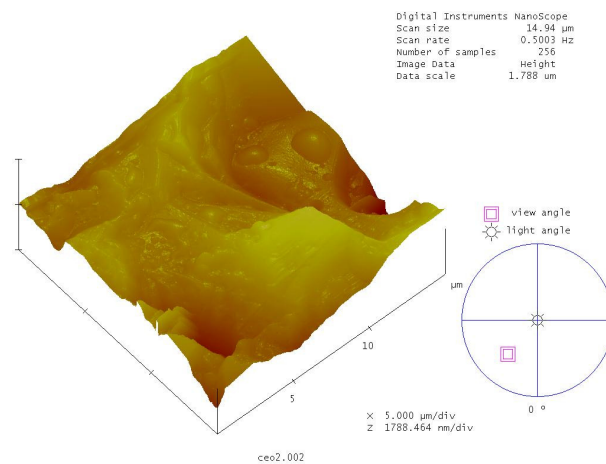


Figura 3-12 Imagen del perfil 3D de la superficie de CeO₂ pastilla (scan size 14.94 μm) en modo tapping.

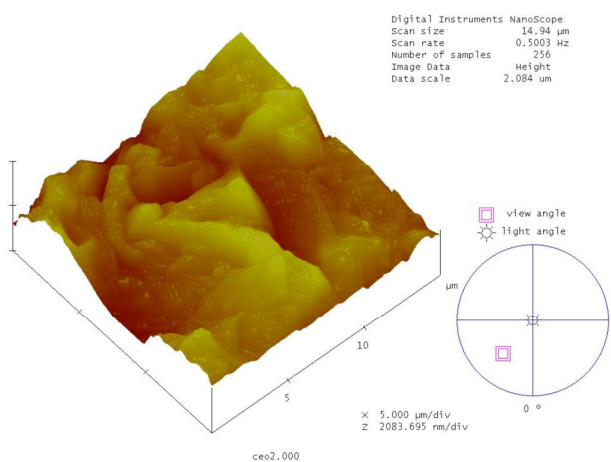


Figura 3-13 Perfil 3D superficial de CeO₂ pastilla (scan size 14.94 μm), modo tapping.

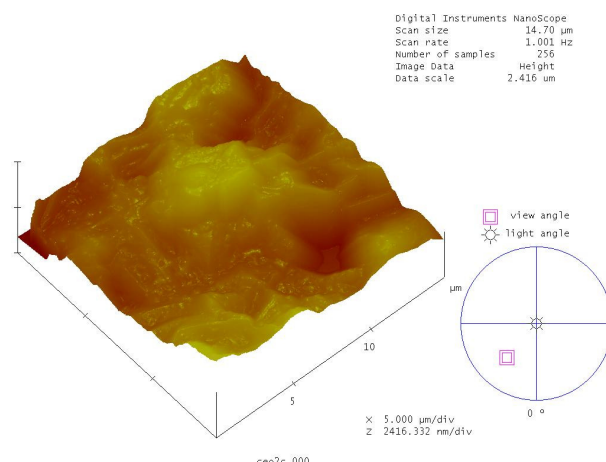


Figura 3-14 Imagen CeO₂ de superficie (scan size 14.94 μm) en modo contacto.

Las imágenes obtenidas por AFM en modo "tapping" con punta de Si (Figura 3-12 y Figura 3-13) como en modo contacto (Figura 3-14) muestra una topografía con aspecto rugoso, con tamaño de grano pequeño. En las imágenes de superficie se detectan diferencias entre el valle más bajo y el pico más alto de hasta 2 - 3 μm .

Cuando se estudian las muestras de polvo, con independencia del material de procedencia (Figura 3-15), se revela un material con crecimiento facetado de los cristales en direcciones preferenciales con formas irregulares, producido mediante un proceso de solidificación heterogénea. El agrietamiento de dichos cristales estará posiblemente asociado al propio ciclo térmico que sufre el material CeO_2 polvo durante su fabricación o bien al proceso de mecanizado para la obtención de un tamaño de partícula específico.

En la Figura 3-12 se puede observar la imagen obtenida mediante AFM, en modo barrido "tapping", de la superficie de la pastilla de CeO_2 estudiada mediante SEM (discutida con anterioridad). El estudio de una zona concreta de la superficie sugiere la presencia de pequeños poros. Esto confirma lo observado mediante SEM y justifica los elevados valores de ASE, como resultado de la existencia de porosidad conectada en este material sinterizado.

En la Tabla 3-II se muestran los resultados de densidad por inmersión obtenidos para cada una de las pastillas de CeO_2 . Si se comparan dichos valores con los de densidad teórica (TD) de este material " $\rho_{\text{teor}} (\text{CeO}_2 \text{ polvo}) = 7.215 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ", los valores de densidad empíricos son coincidentes con lo observado en el estudio ceramográfico y confirman los resultados de ASE. El valor de densidad obtenido es $\sim 80\%$ de TD, lo que demuestra que se trata de un material con una porosidad elevada. El valor promedio de la densidad fue de $5.8 \pm 0.3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

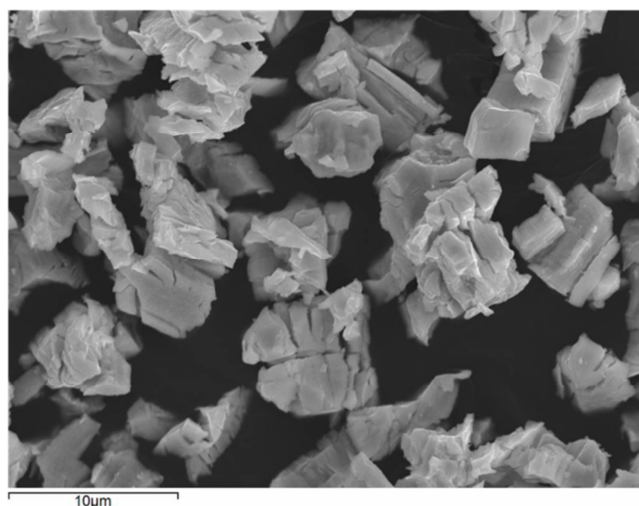


Figura 3-15 Micrografía del polvo de CeO_2 antes de ensayar

Tabla 3-II Medidas de densidad por inmersión (Arquímedes) de las pastillas de CeO_2

Ref. Pastilla	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	% TD
CeO_2 -1	5.8 ± 0.3	81.3
CeO_2 -2	5.7 ± 0.2	79.9
CeO_2 -3	6.0 ± 0.3	83.8
CeO_2 -4	5.8 ± 0.2	81.8

3.1.3 Óxido de torio

Para la caracterización química y determinación de impurezas en el ThO₂ sólido pulverulento empleado en esta memoria de investigación, se tomó una masa de 1.7 mg de muestra patrón de ThO₂ que se disolvió totalmente en 10 ml de HNO₃ 4M. De esta disolución madre, se tomó una alícuota que fue prefiltrada a través de un filtro de 0.2 µm y analizada por triplicado. La presencia de impurezas y la cuantificación de la concentración de ²³²Th se realizó con un ICP-MS Thermo iCAP-Q (descrito en el apartado 2.2.1.1).

La cuantificación de la muestra reportó los resultados que se resumen en la Tabla 3-III. Los análisis reflejan una buena concordancia entre el resultado final de masa calculada de ThO₂ con respecto a la concentración de ²³²Th medida y la cantidad de sólido pesada inicialmente.

Tabla 3-III Concentración de ²³²Th en la muestra disuelta.

MUESTRA	[²³² Th] mol·kg ⁻¹	m (ThO ₂) calculada /mg
Th01-22-R1	(5.24 ± 0.06)·10 ⁻³	2.35 ± 0.06
Th01-22-R2	(5.97 ± 0.02)·10 ⁻³	2.68 ± 0.02
Th01-22-R3	(5.34 ± 0.06)·10 ⁻³	2.40 ± 0.06

Además, estos análisis manifestaron la existencia de ²³⁸U. Esta contaminación, a nivel de trazas, es consecuencia directa del mineral del que se extrajo la muestra del ThO₂, posiblemente monazita. Este mineral está compuesto de Th y U lo que justifica la presencia a nivel de trazas del U. Además, es importante destacar la presencia de otros elementos (Zn y Mo) también a nivel de trazas (Figura 3-16).

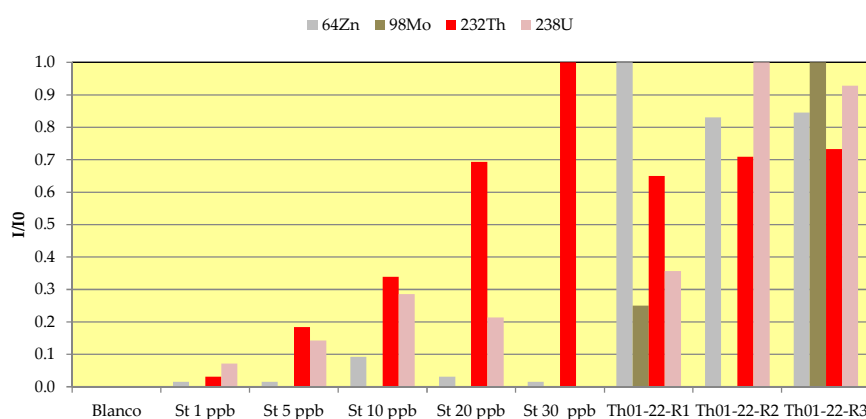


Figura 3-16 Distribución de analitos determinados como trazas en la muestra y en los patrones empleados en la calibración de las muestras.

La confirmación de ²³⁸U a nivel de trazas en la muestra de ThO₂ hace necesario verificar la potencial presencia de ²³⁰Th como hijo en la cadena de desintegración del ²³⁸U (Figure 1-12), que habría que tener en cuenta en los análisis por ICP-MS de las muestras tomadas en los ensayos de lixiviación. Para poder determinar la relación isotópica de

$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ en la muestra sólida inicial, se procedió a su caracterización mediante dos técnicas: ICP-MS (empleando la disolución de la muestra) y espectrometría gamma (caracterización de la muestra sólida). A partir de dichos análisis se podría decidir si la concentración de ^{230}Th es o no despreciable. En caso de no serlo, indicaría que el material originariamente no habría sido purificado correctamente. Los resultados que se exponen, a continuación, permiten resolver esta incertidumbre.

En el caso de los análisis mediante ICP-MS, como paso previo, fue necesario realizar una disolución de la muestra sólida en HNO_3 4M. Para una mejor resolución se llevó a cabo una etapa previa de concentración de la muestra y purificación de la matriz aplicando un método de separación radioquímica (Figura 3-17). De esta forma se buscaba disminuir lo máximo posible el límite de detección. El procedimiento se realizó por duplicado con una muestra de 5 cm^{-3} y otra de 10 cm^{-3} . El esquema detallado de este proceso se muestra en la Figura 3-18.

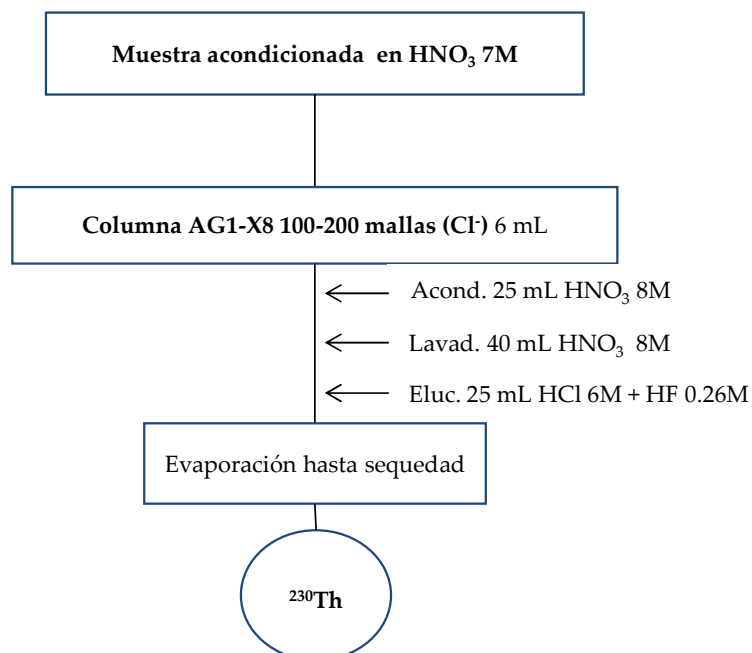
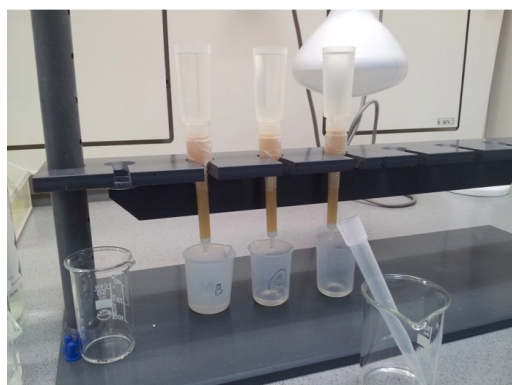


Figura 3-17 Columnas tipo AG1-X8 empleadas para la separación radioquímica del Th

Figura 3-18 Separación radioquímica, preconcentración de la muestra patrón de ThO_2 disuelta en HNO_3 4M [181]

En la Tabla 3-IV se presenta el resumen de las determinaciones analíticas realizadas mediante ICP-MS e ICP-MS-HR. De las medidas efectuadas para cada una de las alícuotas se concluye que la concentración de ^{230}Th medida fue de $(1.48 \pm 0.06) \cdot 10^{-12}$, prácticamente despreciable frente a la concentración de ^{232}Th , casi seis órdenes de magnitud superior, con un valor de $3.8 \cdot 10^{-7}$ M. La relación de concentración $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ es $\sim 10^{-6}$ M; estos datos confirman que bien el material originariamente estaba correctamente purificado, bien que el porcentaje de ^{230}Th procedente del decaimiento del ^{238}U es muy bajo. Este resultado permitirá enfocar las determinaciones de concentración en disolución por ICP-MS únicamente hacia el isótopo mayoritario (^{232}Th), lo que facilita los análisis de muestras lixiviadas.

Tabla 3-IV Relación isotópica de Th en la muestra de ThO₂ base

Equipo	Muestra	Linealidad / M	[²³⁰ Th] muestra / M	Desv.est	m (²³⁰ Th) muestra / g
ICP-Q-MS	Tratamiento previo de separación	0 – 4.56·10 ⁻¹¹	1.8261·10 ⁻¹²	8.7·10 ⁻¹⁴	4.2·10 ⁻¹¹
ICP-HR-MS	Sin tratamiento previo	0 – 8.7·10 ⁻¹¹	1.087·10 ⁻¹²	4.3·10 ⁻¹⁴	2.5·10 ⁻¹¹
	Tratamiento previo de separación	0 – 8.7·10 ⁻¹¹	1.5217·10 ⁻¹²	4.3·10 ⁻¹⁴	3.5·10 ⁻¹¹

Al ser el ThO₂ un material sometido a salvaguardias, desde el punto de vista de seguridad, será necesaria su manipulación en instalación radiactiva. Una vez conocida la relación ²³⁰Th/²³²Th, para completar la caracterización de la composición del ThO₂ de partida, se realizó un análisis radioquímico de mediante espectrometría γ . Esta técnica permitirá conocer con un mayor grado de exactitud, los distintos radionucleídos presentes en el material, así como determinar otras impurezas existentes en bajas proporciones. Los resultados obtenidos se detallan en la Tabla 3-V.

Tabla 3-V Composición isotópica de la muestra de ThO₂

Radionucleído	Actividad específica / Bq·g ⁻¹	LD / Bq·g ⁻¹
²²⁸ Ac	3.44·10 ³ ± 0.16·10 ³	9.01
²¹² Pb	3.38·10 ³ ± 0.24·10 ³	26.10
²¹² Bi	3.45·10 ³ ± 0.11·10 ³	28.00
²⁰⁸ Tl	3.01·10 ³ ± 0.02·10 ³	2.61

La presencia de los radionucleídos ²²⁸Ac, ²¹²Pb, ²¹²Bi y ²⁰⁸Tl está relacionada con el equilibrio secular del material, resultado de la desintegración radiactiva del ²³²Th (Figure 1-12). Estos resultados concuerdan con los medidos y expuestos con anterioridad.

Siguiendo con la misma metodología que en la caracterización superficial de la alúmina, el paso siguiente fue la caracterización superficial del ThO₂. Estas determinaciones serán de especial relevancia para poder modelar y entender los procesos de alteración de la matriz que son el objetivo de este trabajo experimental.

En el caso del ThO₂ el valor del ASE determinado mediante la metodología BET fue de 3.18 ± 0.03 m²·g⁻¹ en la partida empleada para la determinación de puntos de coordinación y de 8.29 ± 0.02 m²·g⁻¹ en la muestra para lixiviar. Los resultados obtenidos en el análisis de la distribución de tamaños de partículas demostraron que se trataba de un polvo con un tamaño de partícula muy homogéneo, como se puede comprobar en la Figura 3-19. Este estudio reveló que se trata de un polvo con un tamaño medio de 4.45 μ m. El tamaño de partícula es un parámetro crítico en la solubilidad, ya que la presencia de finos y, por tanto, una mayor superficie específica hace que la masa de Th superficial hidratado sea mayor y determinará su solubilidad a pH neutro-alcalino [152].

Las condiciones de síntesis del ThO₂ para la obtención de un sólido completamente cristalino son críticas. En algunos resultados de disolución publicados [10, 142, 167], los

valores de solubilidad no se corresponden con el $\text{ThO}_2(\text{cr})$, sino que parece indicar que se trate de $\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} (\text{am})$ que no había podido ser identificado. En este trabajo, al tratarse de un sólido comercial, se procedió a la caracterización microestructural mediante XRD (Figura 3-20) confirmándose, a través del difractograma obtenido, que se trataba de una fase con una elevada cristalinidad [194]. Se comprobó que la estructura cristalina es de tipo fluorita (FCC). Utilizando los parámetros de red medidos y la estructura cristalina se ha realizado una representación esquemática de la matriz de ThO_2 (Figura 3-21).

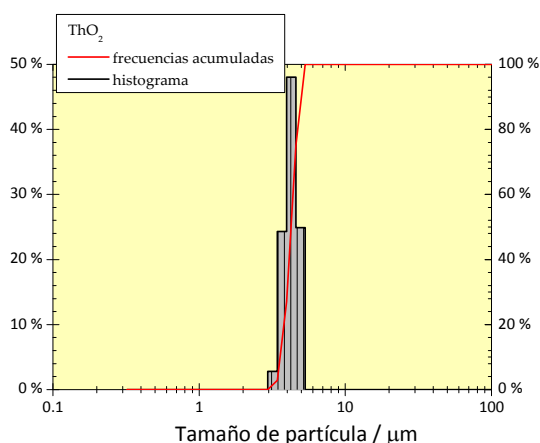


Figura 3-19 Distribución de tamaños de partícula del ThO_2 en polvo.

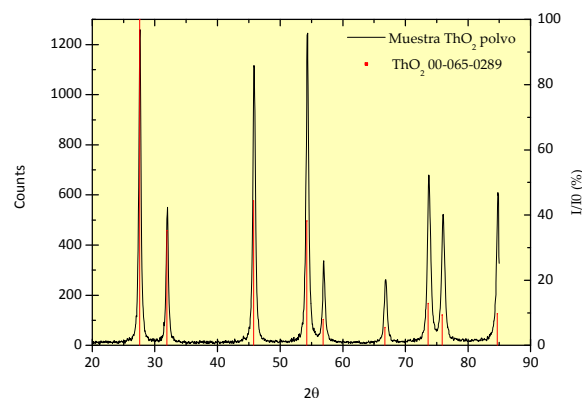


Figura 3-20 Difractograma obtenido a partir de ThO_2 en polvo coincidente con la ficha JCPDS 00-065-0289 - ThO_2 [194].

El estudio de la superficie y de la morfología del polvo mediante SEM revela (Figura 3-22) la presencia de pequeños cristales de tamaño homogéneo (con forma de paralelepípedos) adheridos a la superficie de otros. Esta presencia de finos puede estar relacionado con la formación superficial de fases hidratadas $\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ que, en los ensayos de lixiviación, jugarán un papel determinante en la etapa inicial de disolución.

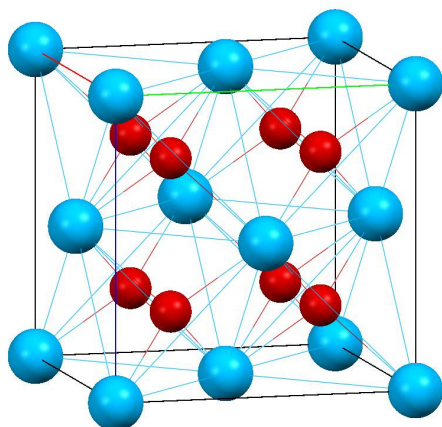


Figura 3-21 Estructura de ThO_2 perteneciente al grupo espacial $Fm-3m$ tipo fluorita. (ICSD 98-007-7690 $a = 5.6040 \text{ \AA}$).

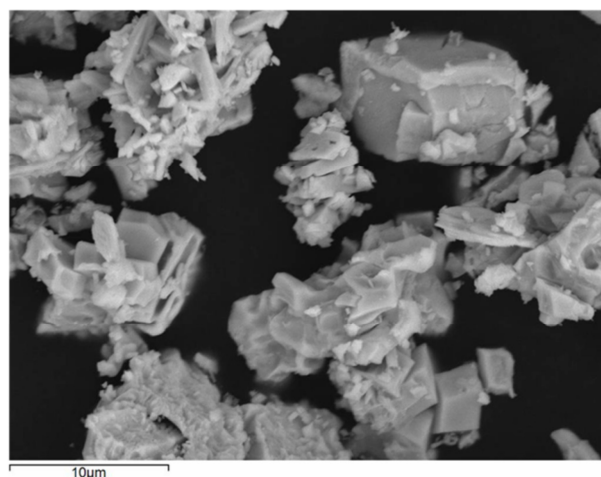


Figura 3-22 Imagen obtenida por SEM X3000 donde se observa la morfología superficial de ThO_2 polvo.

3.1.4 Th/Pu MOX

Es importante resaltar que este material, a diferencia de los anteriores, exige para su manipulación segura la utilización de cajas de guantes o celdas calientes. Estas instalaciones permiten blindar y proteger frente a los campos de radiación ionizante. Antes de la realización de los ensayos de lixiviación se procedió a la caracterización ceramográfica de los materiales a lixiviar, lo que permitirá su análisis posterior.

A continuación se discuten las micrografías obtenidas de cada una de las muestras seleccionadas para su posterior lixiviación (Tabla 2-III). De la Figura 3-23 a la Figura 3-32 se muestran las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica y electrónica SEM de cada una de las pastillas de Th/Pu MOX. Aunque se hará una discusión parcial de cada una de las micrografías seleccionadas, se observa que, en todos los casos, las muestras presentan una superficie homogénea sin la presencia de grandes defectos, grietas o fracturas que pudieran incrementar su superficie e influir en los mecanismos de alteración superficial de las pastillas durante los procesos de lixiviación. Además, en ninguna de las probetas se han observado segregación de fases o aglomerados ricos en Th o Pu; este detalle es característico de las muestras fabricadas por sol-gel ya que en muestras MOX obtenidas por mezcla de óxidos, es típica la aparición de aglomerados ricos en Pu distribuidos en la matriz.

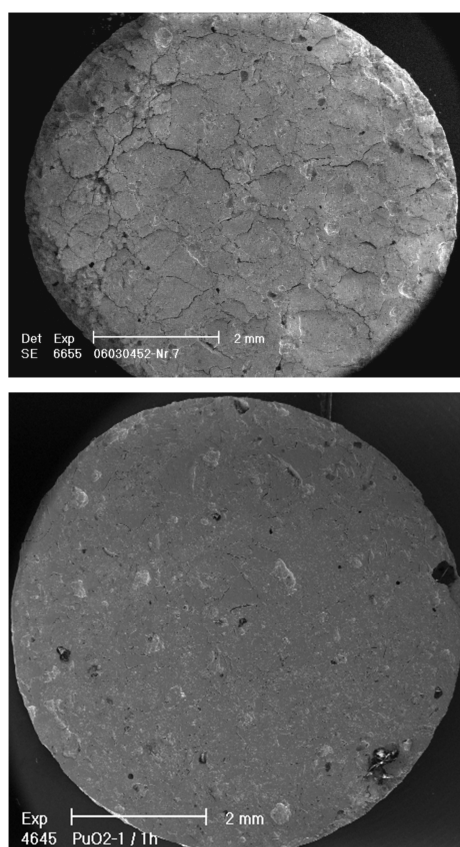


Figura 3-23 Ceramografía de la muestra de PuO_2 .

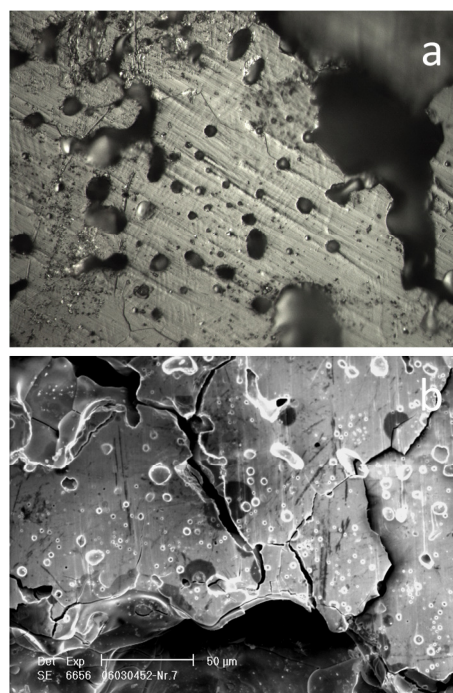


Figura 3-24 Micrografía a mayores aumentos de la Figura 3-23.

En la Figura 3-23 se observa la superficie del PuO_2 . Este material no fue originalmente fabricado dentro del proyecto OMICO sino que había sido producido con anterioridad (en la década de los 90) para otra campaña de experimentos, dedicados principalmente al estudio del efecto de la radiólisis del agua en la disolución. Por este motivo, la superficie de la pastilla muestra cierta degradación. Mientras que algunas pastillas mostraron un buen aspecto Figura 3-23a, otras evidenciaron la formación de fracturas formadas probablemente por el decaimiento del plutonio en el límite de grano (Figura 3-23b). Estas pastillas fueron seleccionadas para comparar la estabilidad en disolución entre materiales fabricados mediante el mismo proceso (sol-gel). En la Figura 3-24 pueden observarse dos imágenes a mayores aumentos en las que puede verse claramente que la distribución de microporosidad es homogénea, con zonas de alta densificación y bien sinterizadas con la porosidad esperada.

El estudio ceramográfico de las pastillas de Th/Pu MOX (de la Figura 3-25 a la Figura 3-30), muestra una superficie con cierta porosidad y menor grado de defectos que el observado en las pastillas de PuO_2 . En la Figura 3-25 se muestra el estado final de una pastilla de ThO_2 dopada con una fracción en peso de Pu del 30%, $(\text{Th}_{0.7}\text{-Pu}_{0.3})\text{O}_2$. En dicha figura se identifica una superficie muy homogénea con baja porosidad. Una magnificación de un área de esa superficie (Figura 3-26) revela la existencia de un defecto de fabricación así como cierta porosidad; también se puede observar una superficie típica de material sinterizado, donde aún se revela la morfología del grano. En el caso del Th/Pu MOX con un contenido menor en Pu (9%), $(\text{Th}_{0.91}\text{-Pu}_{0.09})\text{O}_2$, la superficie de la muestra presenta un mayor grado de porosidad homogéneamente distribuida (Figura 3-27). El estudio detallado de la superficie a mayores aumentos (Figura 3-28) revela una distribución homogénea de finos poros y la presencia de defectos asociados al proceso de conformado del combustible. Es importante matizar que en este caso, dado que no se distinguen rastros de la morfología de las partículas utilizadas en la fabricación, parece que el proceso de desbastado y pulido alcanzó un mejor nivel.

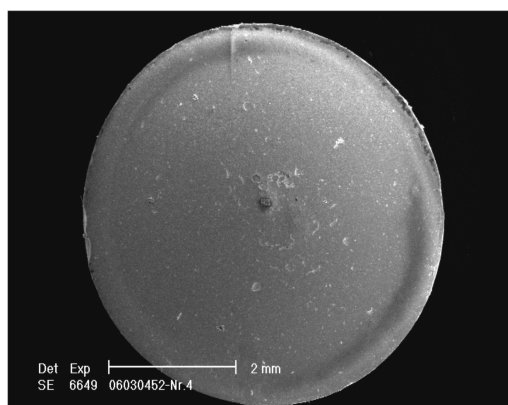


Figura 3-25 Ceramografía de $(\text{Th}_{0.7}\text{Pu}_{0.3})\text{O}_2$.

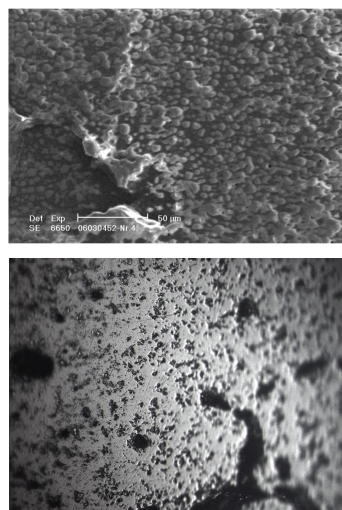


Figura 3-26 Micrografía a mayores aumentos de la Figura 3-25.

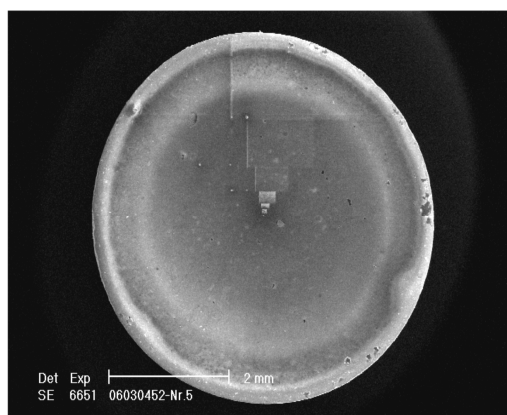
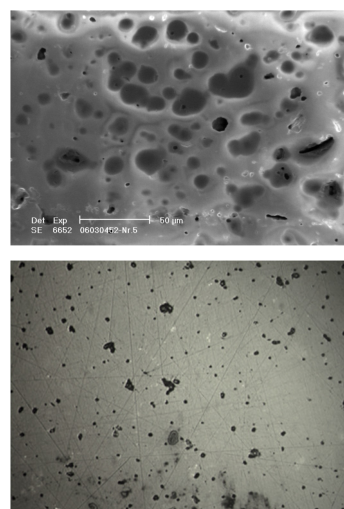
Figura 3-27 Ceramografía de $(\text{Th}_{0.91}\text{Pu}_{0.09})\text{O}_2$.

Figura 3-28 Micrografía a mayores aumentos de la Figura 3-27

Del estudio ceramográfico cabe destacar que en todas las probetas existe una dispersión de poros en la superficie, si bien es menor en aquella muestra en la que parece se ha alcanzado una menor sinterización del material de partida. No se observa en ninguna de las pastillas de Th/Pu MOX, la presencia de microgrietas como ocurría en el caso del material de PuO_2 . Por el contrario las muestras de Th/Pu MOX con independencia del contenido en Pu, muestran que se trata de un material sinterizado obtenido como consecuencia de la presión y posterior sinterización del material y con un nivel menor de porosidad y defectos. En los estudios realizados a mayores aumentos se observa claramente que se trata de materiales sinterizados a partir de partículas de pequeño tamaño, como demuestra la presencia de pequeños granos y, cuando se estudia en detalle este material, se distingue la existencia de límite de granos equiaxiales característicos de los materiales sinterizados.

El material preparado para ser irradiado en el reactor experimental fue caracterizado antes de su irradiación. En la Figura 3-29 se identifica una macrografía de la pastilla donde se verifica que las pastillas estaban altamente densificadas, tal como como se desprende de los valores de densidad experimental (Tabla 3-VI), y sin deformaciones, por tanto óptimas para su irradiación. El estudio de la porosidad de las pastillas reflejó una distribución homogénea y radial en toda la superficie, propia del combustible cerámico que se emplea en la industria nuclear (Figura 3-30). Debido a la preparación de la superficie de las pastillas para su caracterización microestructural y como consecuencia de la dureza y densificación del material, en la Figura 3-30 se observa una cavidad formada por desprendimiento de material, además se identifica el tamaño de grano característico de los cerámicos compactados y sinterizados por vía pulvimetalúrgica convencional.

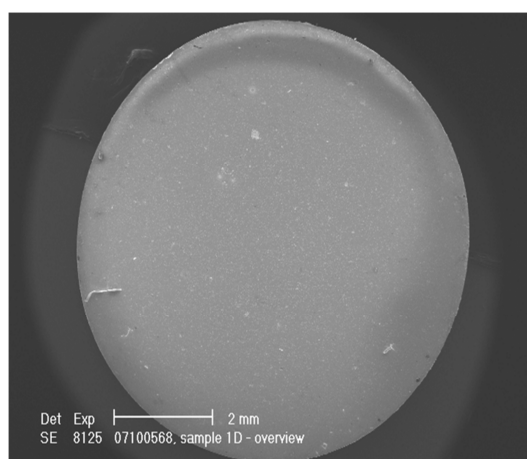


Figura 3-29 Ceramografía de $(\text{Th}_{0.97}\text{Pu}_{0.03})\text{O}_2$ fresco (no irradiado).

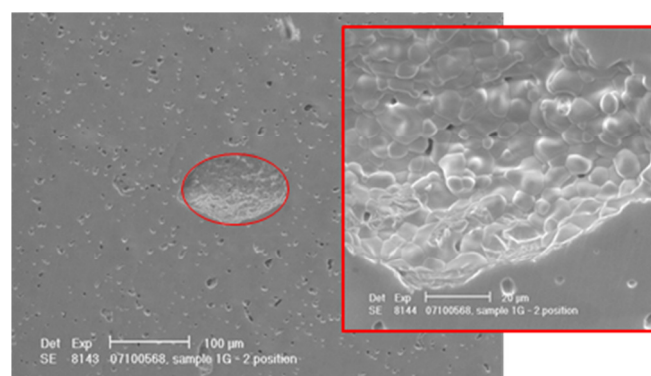


Figura 3-30 Distribución de porosidad de la superficie del $(\text{Th}_{0.97}\text{Pu}_{0.03})\text{O}_2$ y detalle del tamaño de grano.

Con respecto al $(\text{Th}_{0.97}\text{Pu}_{0.03})\text{O}_2$, cuando se compara la caracterización pre-irradiación (Figura 3-29 y la Figura 3-30) con la caracterización post-irradiación del mismo (Figura 3-31 y la Figura 3-32) la microestructura cambia sustancialmente. Tras la irradiación se constata la presencia de defectos macro y microestructurales producidos como consecuencia de los ciclos de irradiación en el reactor. La Figura 3-31 muestra la presencia de grietas, fracturas y un aumento de la porosidad en el material cerámico generadas como consecuencia de los tratamientos térmicos a los que se ha sometido a la pastilla durante los 4 ciclos de estancia en el reactor, dado que se trata de un material con un bajo coeficiente de dilatación y la liberación de gases de fisión, favorece la presencia de tensiones residuales generadas por los ciclos térmicos. No obstante el grado de quemado medio de 38.8 MWd/kgHM del combustible asegura la integridad de las pastillas. Como consecuencia de procesos difusivos, se produce una coalescencia de la porosidad produciendo el crecimiento de los poros, proceso que no está favorecido por la difusión de los gases a diferencia de lo que ocurre en otro tipo de combustibles como el UO_2 o MOX cuya matriz es UO_2 .

En la Figura 3-32 se observan en detalle algunas de las zonas más significativas del combustible tras su irradiación. En el caso de la interacción del combustible irradiado y la vaina se observa un aumento de microporosidad en esta zona (Figura 3-32b) con respecto al no irradiado. A diferencia de lo que sucede con otro tipo de combustibles como el UO_2 o MOX (cuya matriz es UO_2), este efecto es despreciable. En estos casos la distribución de porosidad, productos de fisión y alteración del tamaño de grano es muy significativa con la aparición de zonas de alto grado de quemado como la zona RIM próxima a la vaina. Por el contrario existen otras áreas donde esta interacción CI-vaina no se observa, como sugiere la Figura 3-32a. Finalmente se observa la aparición de PF en forma de partículas metálicas segregadas en la matriz del combustible debido al proceso de irradiación.

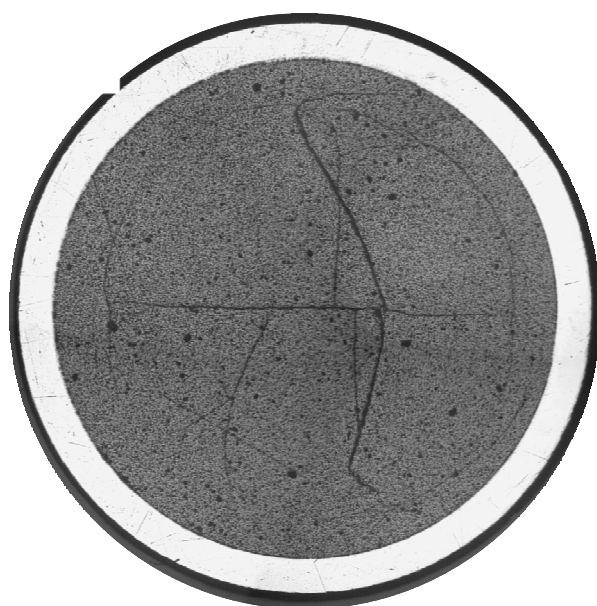


Figura 3-31 Macrografía de $(\text{Th}_{0.97}\text{Pu}_{0.03})\text{O}_2$ irradiado.

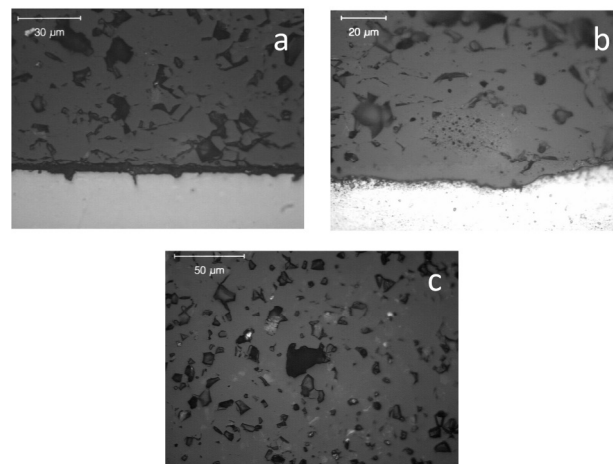


Figura 3-32 Detalle de Th/Pu MOX $(\text{Th}_{0.97}\text{Pu}_{0.03})\text{O}_2$ irradiado, a) interfase CI-vaina con huelgo definido b) fusión entre el CI y la vaina y c) formación de productos de fisión partículas metálicas.

En la Figura 3-33 se representa la superficie de fractura del combustible irradiado Th/Pu MOX (3%Pu). En la imagen del combustible irradiado se intuye una morfología de superficie de fractura tanto transgranular como intergranular (Figura 3-33). La Figura 3-33a, representa la superficie de fractura típica de un combustible irradiado donde mayoritariamente se identifican las zonas de rotura intergranular (a través de los límites de grano) en donde se distingue la geometría de los granos desnudos en la superficie. Estas áreas son características de un material cerámico altamente densificado y sinterizado a altas temperaturas. Es representativo en combustibles irradiados la formación de gases de fisión como consecuencia de la irradiación aumentando la porosidad del material y produzca su migración hacia los límites de grano. Además, es posible que durante la irradiación, se formen precipitados de PF (Mo, Ru, Pd) que difunden hacia los límites de grano. Estas fases segregadas condicionan el proceso de fractura provocando la fractura intergranular preferente, debido a una resistencia menor en borde de grano. En algunos casos esta superficie de fractura revela mecanismos de clivaje (Figura 3-33 b y c) con la aparición de áreas de fractura transgranular, que indicarían zonas de fractura frágil.

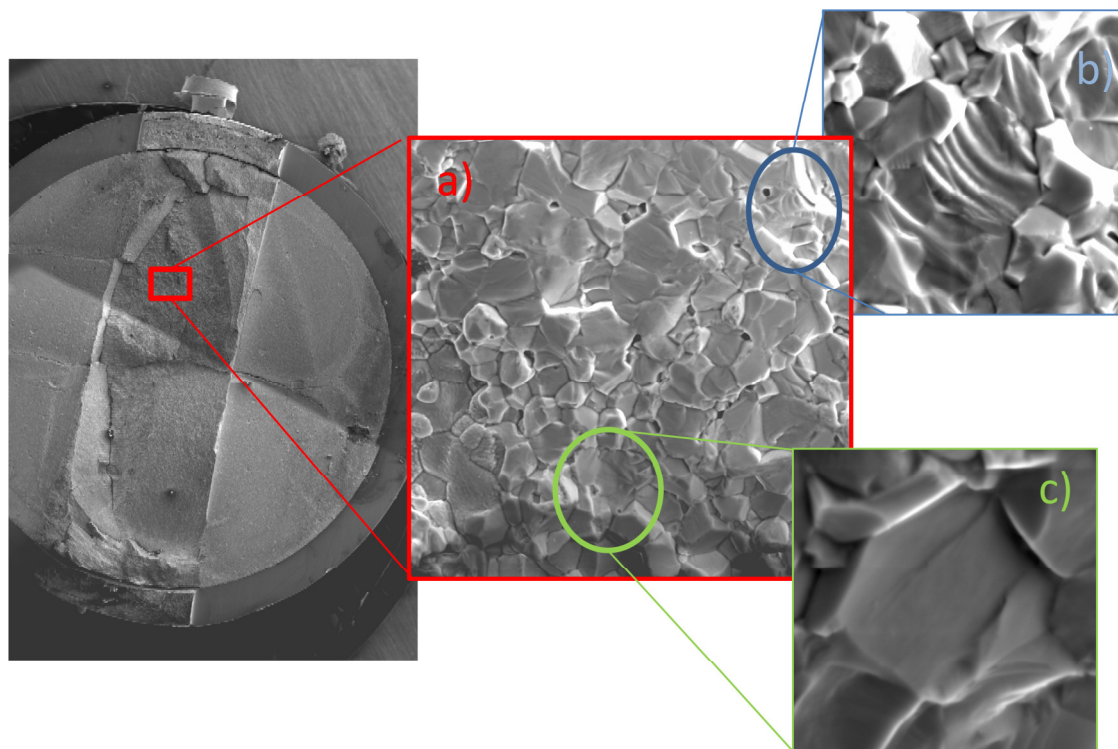


Figura 3-33 Estudios de la superficie de fractura del combustible irradiado $(\text{Th}_{0.97}\text{Pu}_{0.03})\text{O}_2$; a) distribución homogénea de la fractura intergranular; b) y c) detalle de fractura con zonas de planos de clivaje con fractura transgranular.

A continuación se va a describir el estudio de la caracterización microestructural mediante DRX realizado a las muestras que iban a ser lixiviadas posteriormente. Los resultados obtenidos por DRX de cada una de las muestras objeto de estudio se muestran en la Figura 3-34. El análisis de los difractogramas demuestra que, en todos los casos, tanto en materiales homogéneos como en las soluciones sólidas estequiométricas, se mantiene la estructura inicial del ThO_2 con ligeras variaciones del parámetro de red como consecuencia de la inclusión del PuO_2 .

El estudio comparativo de las muestras de ThO_2 y PuO_2 frente a Th/Pu MOX (Figura 3-34) revela que, en las muestras puras se identifican las líneas representativas de las fases puras de los óxidos de Th y Pu, mientras que en el caso de los combustibles Th/Pu MOX se observa un desplazamiento de los máximos de difracción como consecuencia de la formación de soluciones sólidas y la aparición de nuevos máximos por la presencia del PuO_2 . Esta solución sólida mantendrá una estructura tipo fluorita, idéntica a la del PuO_2 , ThO_2 y CeO_2 con la variación de los parámetros de red que se produce debido a la sustitución de Pu por Th. La Figura 3-35 muestra un esquema de este tipo de red utilizando los parámetros de red obtenidos a partir de los XRD.

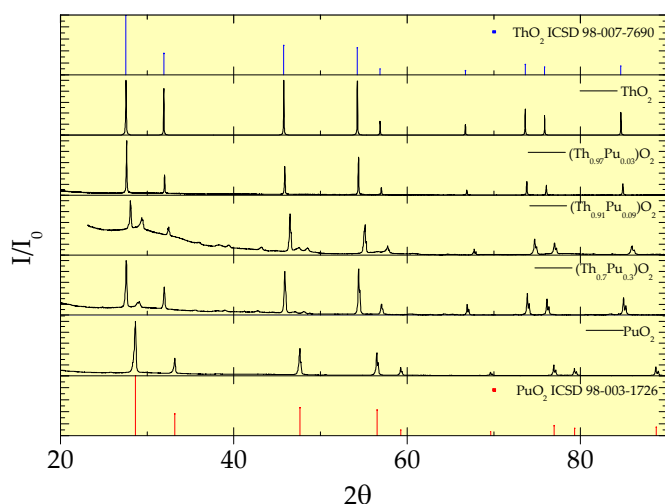


Figura 3-34 Difractogramas de las pastillas de ThO_2 , Th/Pu MOX y PuO_2 recocidas y antes de ser lixiviadas junto con las fichas teóricas correspondientes al ThO_2 y al PuO_2 . Los parámetros de red obtenidos experimentalmente fueron Th/Pu MOX-3%Pu no irradiado $5.59214 \pm 0.00002 \text{ \AA}$, Th/Pu MOX-9%Pu $5.58417 \pm 0.00002 \text{ \AA}$, Th/Pu MOX-30%Pu $5.54773 \pm 0.00002 \text{ \AA}$, PuO_2 $5.40744 \pm 0.00002 \text{ \AA}$.

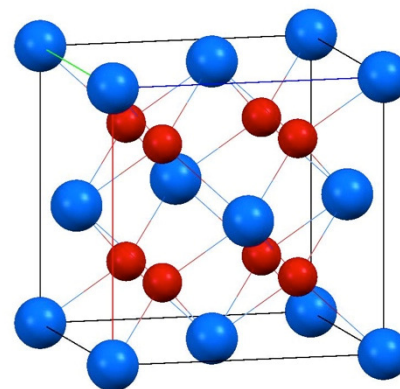


Figura 3-35 Estructura de PuO_2 perteneciente al grupo espacial Fm-3m tipo fluorita. (ICSD 98-003-1726, $a = 5.3970 \text{ \AA}$)

En la Tabla 3-VI se muestran algunas de las características geométricas y físicas de cada uno de los materiales fabricados, que serán de gran relevancia para la definición de los ensayos y su posterior modelación.

Tabla 3-VI Características geométricas y físicas de los materiales activos fabricados que posteriormente serán ensayados por lixiviación.

Material	Fracción en peso de Pu/(Pu+Th) / %	densidad teórica /%TD	Φ / mm	H / mm		
PuO_2	100.00	92.6	7.14	1.5	1.48	1.90
(Th-Pu) O_2 - 30	29.72	96.7	5.903	1.74	1.84	1.78
(Th-Pu) O_2 - 9	7.92	98.1	5.906	1.4	1.74	2.18
(Th-Pu) O_2 -3	3.33	95.4	8.050	1.78	1.8	1.97

3.2 Determinación de la densidad de puntos de coordinación

En este apartado se describen los resultados obtenidos en la medida de la densidad de puntos de coordinación para los materiales sometidos a estudio. Se discutirá, de manera detallada, tanto el procedimiento de medida, como los resultados obtenidos a partir de las curvas de valoración ácido/base.

La determinación de las características superficiales del material será de importancia para la comprensión de los procesos de alteración del material y la modelación posterior, es decir, para su extrapolación a las condiciones de un repositorio.

3.2.1 Al_2O_3

Para tener la certeza de que el procedimiento de medida era el correcto y los resultados obtenidos serían similares a los publicados, en este trabajo de investigación, se realizó en primer lugar la determinación de la densidad de puntos de coordinación de la Al_2O_3 . Este material se emplea como material de referencia para numerosas técnicas de caracterización, lo que posibilitó la puesta a punto del método de medida de densidad de puntos de coordinación y permitió comprobar si los valores de PZC determinados eran comparables con los existentes en la literatura.

Si se realiza un cálculo de la solubilidad del Al_2O_3 en las condiciones de ensayo mediante el código MEDUSA (Figura 3-36), es posible modelar y predecir que la solubilidad de la alúmina es elevada a valores de pH extremos [244]; por este motivo, el intervalo de pH al que se realizaron las titulaciones potenciométricas ácido/base fue entre $4.5 < \text{pH} < 10$.

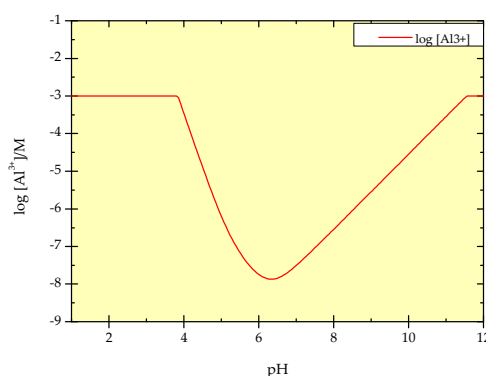


Figura 3-36 Solubilidad del Al en medio acuoso calculada mediante el programa HYDRA-MEDUSA [223].

Las curvas potenciométricas obtenidas para este material se muestran en la Figura 3-37. Como se puede observar existe un valor de intersección de las curvas realizadas a distintas fuerzas iónicas. En estas determinaciones, todas las curvas de titulación (Figura 3-37) muestran la influencia de la carga superficial con el pH, ya que el único ion adsorbido específicamente es el ion H^+ . También se observó una clara influencia de la fuerza iónica del medio utilizado, es decir, las curvas potenciométricas presentan mayor pendiente cuanto mayor es la fuerza iónica.

El estudio comparado para las tres fuerzas iónicas Figura 3-37 revela un punto de intersección de las tres curvas; a dicho punto se le conoce como valor de pH_{PZC} del material. Para el caso del Al_2O_3 el valor obtenido de $\text{pH}_{\text{PZC}} = 9.6$ (a partir de este punto se utilizará la notación equivalente de $\text{pH}_{\text{PZC}} < > \text{PZC}$). Si se compara este valor con los publicados en la bibliografía se observa que es superior, siendo el intervalo bibliográfico $6.4 \leq \text{PZC} \leq 9.5$ [245-247]. La diferencia en el resultado puede ser justificada en función de la distribución del tamaño de partícula, de la naturaleza y cristalinidad del material de partida y de la técnica de medida empleada.

El valor de PZC obtenido por métodos electrocinéticos para la alúmina fue de 9.6, exactamente el mismo valor que el obtenido mediante las valoraciones potenciométricas (Figura 3-38).

A partir de estas valoraciones potenciométricas, es posible calcular la carga superficial σ en función del pH. Los resultados obtenidos se muestran, de manera conjunta, en la Figura 3-39, para cada una de las fuerzas iónicas consideradas. A diferencia del comportamiento observado para el PZC, no se observan diferencias en las curvas σ vs. pH en función de la fuerza iónica del sistema. La explicación reside en que para el análisis de los datos de σ es necesaria una normalización de los valores obtenidos respecto del ASE del material empleado en cada ensayo.

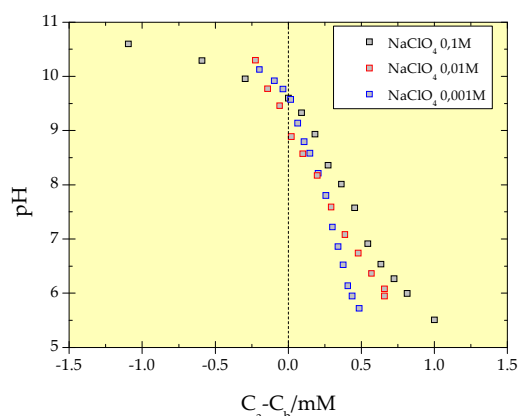


Figura 3-37 Curvas de valoración ácido-base de Al_2O_3 en presencia de un electrolito inerte para un ratio de 41.5 ± 0.5 g $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$, para una $T = 22^\circ\text{C}$.

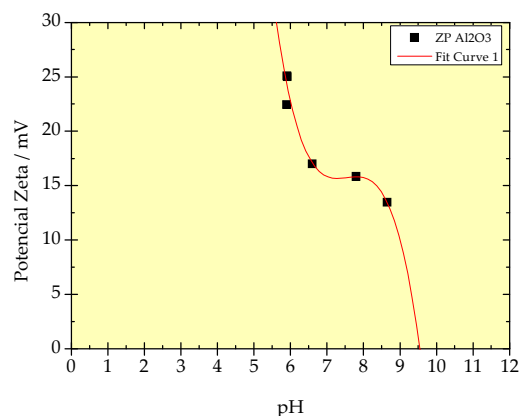


Figura 3-38 Determinación del potencial Z de Al_2O_3 en función del pH determinado por métodos electrocinéticos.

Un análisis más detallado del comportamiento de las curvas de densidad de carga superficial frente a pH (Figura 3-39) indican un perfil que coincide con lo expuesto en el apartado 2.3.1.1. Es decir, la curva de σ se desplaza hacia valores de pH ácidos. Este fenómeno es consecuencia de la tendencia de la fase de Al_2O_3 a disolverse (Figura 3-36) y a formar especies hidroxiladas solubles. En caso de desear modelar estas curvas, sería necesario incluir en los cálculos las concentraciones de Al en solución en cada uno de los puntos de la titulación. Para comprobar si se producía o no dicha disolución se determinó la concentración de aluminio al final de la titulación. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3-VII. Como se puede observar estos valores coinciden con la solubilidad del Al a dicho pH.

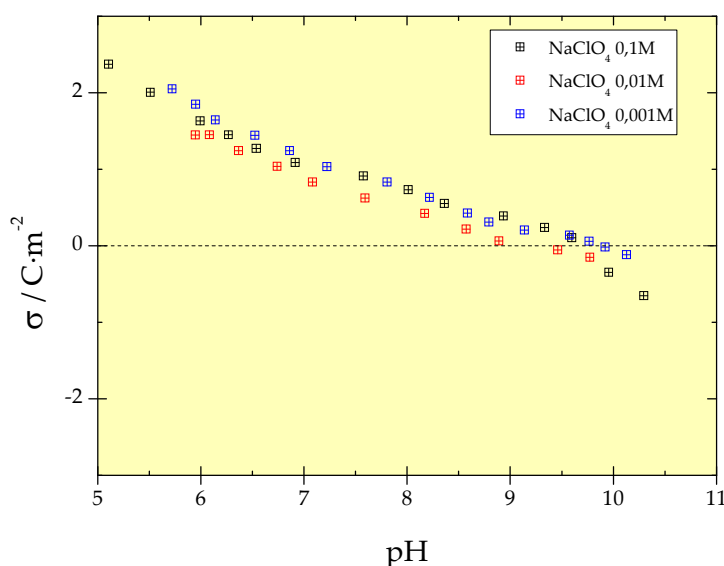


Figura 3-39 Evolución de la carga calculada de las curvas de valoración potenciométrica del Al_2O_3 .

Tabla 3-VII Concentración de Al(III) determinada al final de los ensayos de valoración potenciométrica.

Fuerza Iónica / M	[Al] / mol·dm ⁻³	[Al] (ultrafiltrada) / mol·dm ⁻³
0.1	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$6.1 \cdot 10^{-4}$
0.01	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$
0.001	$2.05 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$

Para estimar experimentalmente el valor de densidad de puntos de coordinación de la Al_2O_3 , se aplicó la ecuación que relaciona la carga superficial del material σ con la densidad de puntos de coordinación, representado como $[\Xi SOH]$, según se describe en el documento [213]. La metodología descrita por Stumm [118] parte de la hipótesis de que, a pH suficientemente ácido, los grupos $[\Xi SOH]$ estarán protonados. Esto ha permitido determinar que, para el sistema de ensayo y en función de la fuerza iónica considerada, el valor de la densidad de puntos de coordinación del Al_2O_3 calculado está comprendido entre 3 - 9 puntos de coordinación·nm⁻².

Si se compara el valor medido con los publicados por Davis y Hems [248] de 6 - 9 puntos de coordinación·nm⁻², y Boehm [249] (citado por [250]) de 3.9 - 8 puntos de coordinación·nm⁻², se puede concluir que el valor experimental calculado es concordante con los datos existentes en la literatura (Tabla 3-VIII).

Se ha conseguido uno de los objetivos de esta memoria que es la validación y puesta a punto de la técnica para la determinación de la densidad de puntos de coordinación, a través de la concordancia entre los datos obtenidos empíricamente para el Al_2O_3 y los existentes en la bibliografía (Tabla 3-VIII). La ligera discrepancia observada puede estar

justificada a través de factores relacionados con la naturaleza del sólido (tamaño de partícula, pureza y origen del material, cristalinidad y técnicas utilizadas en la determinación del ASE) y la precisión de la metodología utilizada en la determinación de los valores antes mencionados [205].

Tabla 3-VIII Densidad de puntos de coordinación para el Al_2O_3 obtenidos en este trabajo comparado con los valores encontrados en la literatura.

	Densidad de puntos de coordinación / puntos de coordinación·nm ⁻²	PZC
Este trabajo	3 - 9	9.6
Davis y Hems [248]	6 - 9	
Boehm [249]	3.9 - 8	
Huang & Stumm [251]	8 (NaCl)	

En el libro de Somasundaran [252] se recogen numerosos valores de PZC recopilados de la literatura que, para el caso del Al_2O_3 se halla entre 6.9-10. Si se comparan estos datos con el resultado obtenido experimentalmente para el Al_2O_3 , el valor encontrado se ajusta al intervalo de valores referenciados.

3.2.2 CeO_2

Siguiendo el mismo procedimiento y metodología que en el caso anterior y dado que la caracterización del material base se ha realizado previamente (sección 3.1.2), la siguiente etapa fue determinar la densidad de puntos de coordinación del CeO_2 . Para ello se realizaron distintas valoraciones potenciométricas ácido/base, a las mismas fuerzas iónicas que para el Al_2O_3 .

No se espera que exista disolución apreciable del CeO_2 para el intervalo de pH de trabajo, teniendo en cuenta los cálculos de solubilidad del Ce. Observando la Figura 3-40 que corresponde a los cálculos teóricos de solubilidad de la especie Ce^{4+} , se advierte que éste posee una solubilidad que disminuye enormemente a $\text{pH} > 2$.

En la Figura 3-41 se muestran las curvas de valoración para el CeO_2 . De ella se desprende que el CeO_2 no es un material que desarrolle mucha carga (al contrario de lo que sucedía con el Al_2O_3 , Figura 3-37). El estudio comparativo de la Figura 3-37 y a la Figura 3-41 revela el distinto comportamiento del CeO_2 con respecto al Al_2O_3 , en el que se observa una dependencia más acusada con la fuerza iónica del medio. Esto se deduce al examinar las isotermas

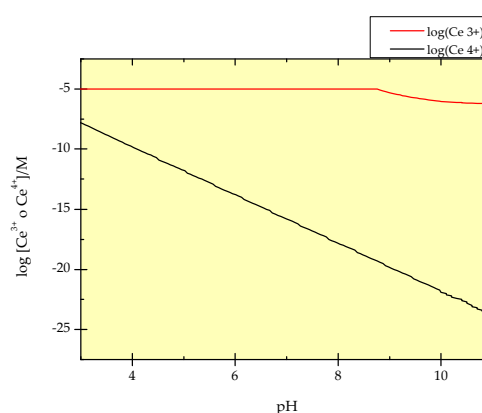


Figura 3-40 Solubilidad del Ce^{3+} y Ce^{4+} en medio acuoso calculada mediante el programa HYDRA-MEDUSA.

experimentales de adsorción de protones para el CeO_2 a distinta fuerza iónica, que no presentan diferencias entre ellas ni tampoco muestran dependencia con la fuerza iónica.

En el caso de las titulaciones potenciométricas realizadas con CeO_2 en forma de pastillas (Figura 3-41), al estudiar el comportamiento en función de la morfología del material, se detecta que, los valores obtenidos, con independencia de la fuerza iónica a la que se realice, se solapan en el intervalo de pH de 7.2 - 8.8. Esto indicaría que el CeO_2 tendría un valor de PZC entre 7.2 - 8.8. También en el caso de la pastilla de CeO_2 , se presentan unas curvas experimentales más achatadas hacia el eje de abscisas a medida que aumenta la concentración de medio iónico.

Sin embargo cuando la titulación potenciométrica se realiza con CeO_2 en polvo (Figura 3-42), se observó que las curvas se solapan en un intervalo de pH de 7 - 8.5, es decir, el valor de PZC está en el intervalo de 7 - 8.5. Esto induce a pensar que, para valores diferentes de tamaño de partícula y ASE, los valores de PZC para el mismo material son muy similares.

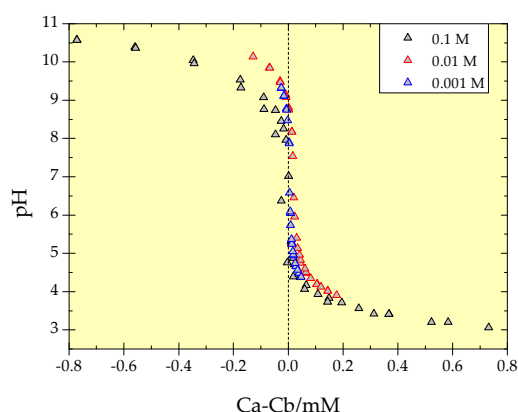


Figura 3-41 Titulaciones potenciométricas realizadas con CeO_2 en forma de pastilla a $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$, en diferentes fuerzas iónicas. $S/V \approx 40\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$

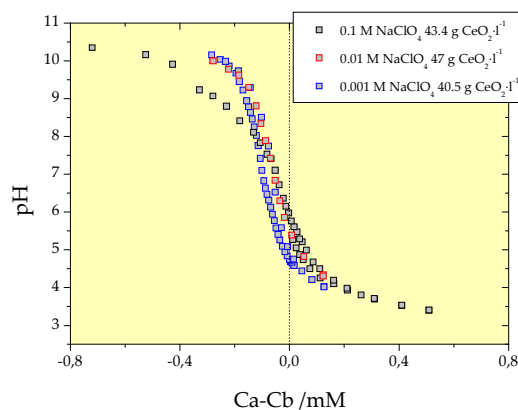


Figura 3-42 Titulaciones potenciométricas realizadas con polvo de CeO_2 a $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$, en diferentes fuerzas iónicas. $S/V \approx 40\text{ g dm}^{-3}$

En la Figura 3-42 se observa una cierta histéresis en la zona próxima a la neutralidad; dicho comportamiento se puede justificar a través de las curvas de solubilidad del Ce, que es elevada para valores de $\text{pH} < 5$. Teniendo en cuenta la morfología pulverulenta, aunque el sólido tenga una menor ASE que la pastilla, la superficie de contacto entre el sólido y el lixiviante es mayor.

A partir de los resultados experimentales anteriormente comentados se deduce que, el valor de PZC obtenido por valoraciones potenciométricas osciló entre 7 – 8.8 para el CeO_2 , con independencia de su morfología y del ASE del material. La medida del PZC por métodos electrocinéticos del CeO_2 fue de 5.2 para el CeO_2 AA y 6 para el CeO_2 Al, según se deduce de la Figura 3-43, inferiores a los valores registrados mediante valoración. El valor de PZC encontrado en la bibliografía para este material, en función del electrolito y del material utilizado, oscila entre 6 [254] y 8.1 [255]. En base a estos datos, se puede concluir que los resultados de PZC se encuentran dentro del rango publicado en la bibliografía, con lo que queda demostrada la calidad de la metodología empleada.

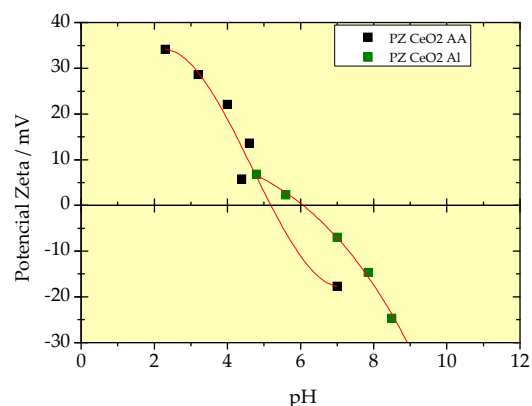


Figura 3-43 Determinación del potencial Z de CeO_2 en función del pH determinado por métodos electrocinéticos.

Tal como se comprobó durante el estudio del Al_2O_3 , en la Tabla 3-IX se muestran los resultados de concentración de Ce medidos por ICP-MS al inicio y al final de las valoraciones del sólido. Además, es posible modelar el comportamiento y predecir un proceso de disolución del material a partir de las curvas de solubilidad del Ce(III) (Figura 3-44) y del diagrama de especiación (Figura 3-52, calculado empleando la base de datos de la NEA [253]). En la Figura 3-44 se puede apreciar cómo la solubilidad del Ce(III) (correspondiente al estado de oxidación del Ce más soluble) es máxima a partir de $\text{pH} = 5$. Este proceso complicaría el tratamiento de datos si se pretende determinar la densidad de puntos de coordinación, ya que en las ecuaciones habría que incluir la concentración de elemento solubilizado. Si se comparan los resultados experimentales con la correspondiente curva de solubilidad, se observa que los valores de concentración de Ce cuantificados se encuentran por debajo del límite de solubilidad de la fase hidratada del Ce; únicamente para valores de $\text{pH} > 9$ es posible que se forme la fase $\text{Ce}(\text{OH})_3$.

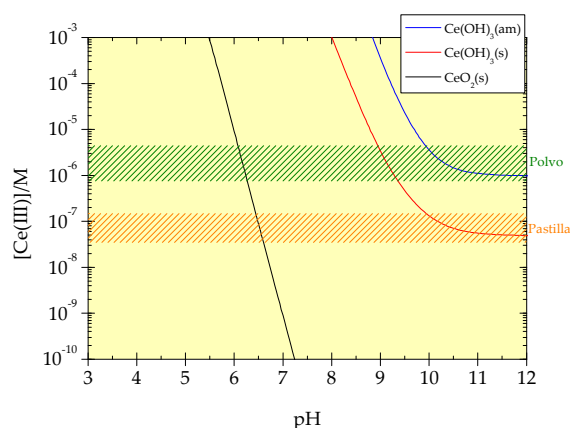


Figura 3-44 Solubilidad del Ce(III) en función del pH utilizando el código PHREEQC [232] y [253], calculada para una fuerza iónica 0.1 M.

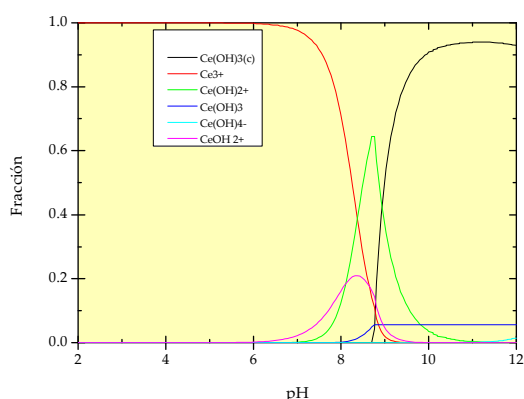


Figura 3-45 Diagrama de especiación del Ce(III) en fase acuosa para una fuerza iónica de 0.01 M [223].

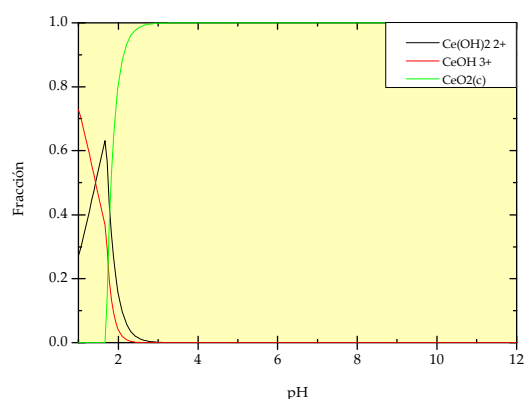


Figura 3-46 Diagrama de especiación del Ce(IV) en fase acuosa para una fuerza iónica de 0.1 M [223].

Los valores de concentración medidos mediante ICP MS son los que se recopilan en la Tabla 3-IX. Se ha observado que en el caso del CeO_2 polvo suspendido en el medio NaClO_4 , para las tres fuerzas iónicas, la concentración de Ce al inicio del ensayo (pH entre 4.8-5.5) en torno a 10^{-6} M se mantiene en el mismo orden de magnitud hasta completar el ensayo; por tanto puede que haya tenido lugar la solubilización de cierta cantidad de material, calculada se equivaldría a una pérdida de entre un 0.0007 y un 0.0014% de la masa inicial de sólido.

Tabla 3-IX [Ce] al inicio y al final de los ensayos de titulación potenciométrica

Fuerza Iónica / M	Inicial / mol·dm ⁻³	Final / mol·dm ⁻³
Pastilla		
0.1	Por debajo del LD	2.59·10 ⁻⁷
0.01		4.53·10 ⁻⁸
0.001		Por debajo del LD
Polvo		
0.1	(1-6)·10 ⁻⁶	5.60·10 ⁻⁶
0.01		1.93·10 ⁻⁶
0.001		1.03·10 ⁻⁶

Al analizar los datos y evaluar el comportamiento de la densidad de carga superficial σ desarrollada por el CeO_2 en función del pH (Figura 3-47 y Figura 3-48), se manifiesta que, para la pastilla no existe variación de la carga con el pH. Esta observación implica que la metodología aplicada al sólido sinterizado no permite determinar un valor fiable de puntos de coordinación debido a la poca superficie de contacto entre el sólido y el líquido existente en el sistema. Es importante señalar que, cuando en las valoraciones potenciométricas de óxidos metálicos no se observa variación con la fuerza iónica de la forma de las curvas de σ

vs. pH, indica que el consumo de ácido o base se invierte en procesos diferentes a la formación de carga superficial.

Como ya se ha indicado con anterioridad, la reacción dominante, en estas condiciones, es la correspondiente a la disolución ácido/base del propio material, cuya velocidad estará sujeta al pH y el área superficial del sólido. En este caso se trata de partículas de tamaño $8.51 \pm 5.53 \mu\text{m}$ que, a valores de pH por debajo de 4.5, la solubilidad del Ce(III) está por encima de 1 mM (Figura 3-44).

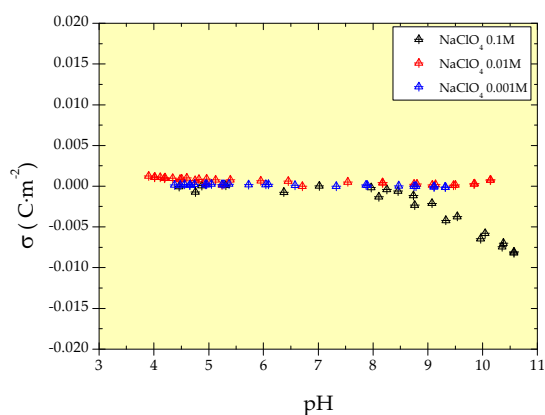


Figura 3-47 Evolución de la densidad de carga superficial en titulaciones potenciométricas realizadas con CeO_2 en forma de pastilla a $T = 22^\circ\text{C}$, en diferentes fuerzas iónicas. $S/V \approx 40 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$

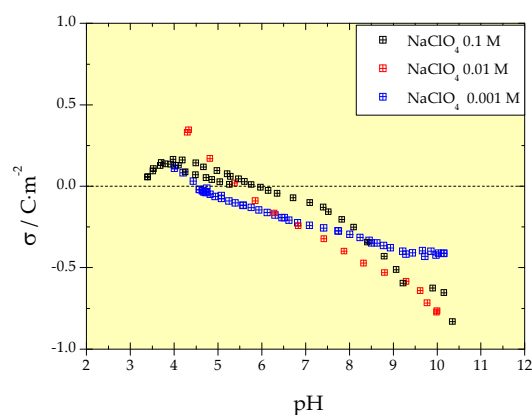


Figura 3-48 Evolución de la densidad de carga superficial en titulaciones potenciométricas realizadas con polvo de CeO_2 a $T = 22^\circ\text{C}$, en diferentes fuerzas iónicas. $S/V \approx 40 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$

El análisis de los datos obtenidos indica que para el CeO_2 el valor de la densidad de puntos de coordinación medido es de 3-5 puntos de coordinación $\cdot\text{nm}^{-2}$. El valor medido en este trabajo de investigación es similar al obtenido por Boehm [256] (citado por Hsu [250]) de 4.3 puntos de coordinación $\cdot\text{nm}^{-2}$. Este valor fue determinado mediante titulación de CeO_2 con NaOH. En dicha publicación se menciona la problemática de trabajar con este tipo de materiales dada la poca carga que desarrollan.

Una de las tareas futuras que se plantean después de este estudio, es cómo poder determinar la densidad de puntos de coordinación en materiales sinterizados (pastillas). En este sentido, es necesario un desarrollo y ampliación del trabajo experimental que permita su aplicación no solo para el CeO_2 sino también para otros óxidos que componen los RRAA y participan en los procesos de alteración. Para ello, una de las opciones es aumentar la razón S/V (superficie de la masa de óxido / volumen de lixiviante). En este tipo de casos, la limitación se halla en la masa de pastilla y, en caso de disminuir los volúmenes de electrolito, el límite vendría impuesto por las cantidades de alícuotas necesarias, de ácido o base, durante las valoraciones potenciométricas que serían demasiado pequeñas; esto se traduciría en un error experimental enorme comparado con el valor determinado.

3.2.3 ThO_2

La misma metodología utilizada para el Al_2O_3 y CeO_2 se aplicó para la determinación de la densidad de puntos de coordinación de un material mucho más insoluble como es el ThO_2 . La caracterización del material ya fue expuesta en el punto 3.1.3, por lo que a continuación se exponen los resultados de las titulaciones potenciométricas.

Los valores experimentales obtenidos en la titulación de una suspensión de ThO_2 a diferentes fuerzas iónicas (concentraciones de electrolito inerte (NaClO_4) con HClO_4 y NaOH) se encuentran recopilados en la Figura 3-49 y Figura 3-50.

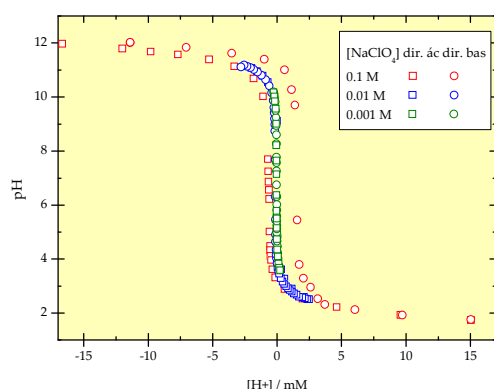


Figura 3-49 Titulación ácido-base de ThO_2 en presencia de un electrolito inerte para un ratio de $0.1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$

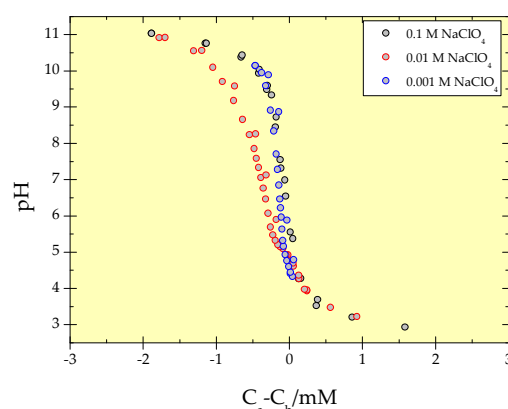


Figura 3-50 Titulación ácido-base de ThO_2 en presencia de un electrolito inerte para un ratio de $40 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$

Al ser éste uno de los materiales de interés para la investigación se consideró necesario determinar cómo influye la razón S/V en los resultados obtenidos. Este parámetro será fundamental para conocer si se pueden extrapolar los resultados de escala de laboratorio a cualquier otra situación experimental. En la Figura 3-49 se pueden observar los resultados obtenidos cuando la razón S/V es $0.1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. En el caso del ThO_2 no existe diferencia entre las curvas obtenidas para fuerzas iónicas diferentes empleando este ratio. Este hecho motivó la decisión de repetir los ensayos incrementando la relación S/V a un valor de $40 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Figura 3-50). Si se comparan la Figura 3-49 y la Figura 3-50 se puede observar que la variación de la relación S/V muestra la influencia del área total de sólido puesto en contacto con el medio acuoso.

Siguiendo la misma metodología empleada con anterioridad y dado que el $\text{ThO}_2(\text{cr})$ tiene una solubilidad muy baja, es necesario calcular la solubilidad teórica para el medio considerado en función de su fuerza iónica. Para ello se utilizó el código PHREEQC [232] y una base de datos implementada y recopilada por la Unidad de Residuos de Alta Actividad del CIEMAT [253]. Los resultados obtenidos de la modelación se muestran en la Figura 3-51, donde se observa que, a valores de pH superiores a 6 (punto de inflexión en las curvas de solubilidad), la solubilidad del Th(IV) es inferior a 10^{-14} M . El intervalo marcado en rojo corresponde al rango de concentración de Th medido mediante ICP-MS en los experimentos. La Tabla 3-X muestra una recopilación de dichos valores. La pérdida de masa máxima calculada se corresponde con un 0.002% de la masa inicial.

Según la definición de Pourbaix, se trataría de un material pasivado. Su solubilidad es inferior a $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, con una tasa de disolución nula o prácticamente despreciable para los intervalos de pH que se exploran en las titulaciones potenciométricas. El problema se presenta cuando, como en este trabajo de investigación, se plantea realizar un análisis de riesgos. En estos casos, el objetivo es entender el comportamiento (alteración) de la matriz de combustible nuclear base Th en las condiciones de un AGP, es decir, establecer mecanismos de alteración durante tiempos de reacción superiores a 1000 años. Una manera de abordar este problema es establecer cuál es la reactividad del $\text{ThO}_2(\text{cr})$ y, a partir de ahí, realizar un estudio comparativo con el $\text{UO}_2(\text{cr})$ para establecer cuál será su comportamiento.

Tabla 3-X [Th] al final de los ensayos de titulación potenciométrica.

FUERZA IÓNICA / M	[Th] / $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	[Th] (ULTRAFILTRADA) / $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
0.1	$8.6\cdot 10^{-7}$	$7.3\cdot 10^{-8}$
0.01	$2.14\cdot 10^{-6}$	$1.30\cdot 10^{-6}$
0.001	$1.55\cdot 10^{-9}$	Por debajo del LD

Cuando se realiza un modelo de especiación en función del pH para las condiciones experimentales de ensayo (Figura 3-52), se observa que, a pH por encima de 6, el Th(IV) que existiera en solución se encontraría formando la especie $\text{Th}(\text{OH})_4$, esto se deduce a partir de las curvas de predominancia obtenidas mediante la simulación química del sistema con el código Medusa [223]. A pH por debajo de 6, aumentan las especies $\text{Th}(\text{OH})_3^+$, $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ en solución, hasta que, a medida que disminuye el pH, la única especie en solución sería el Th(IV). Por este motivo, es complicado trabajar con el ThO_2 en zonas de pH por debajo de 6.

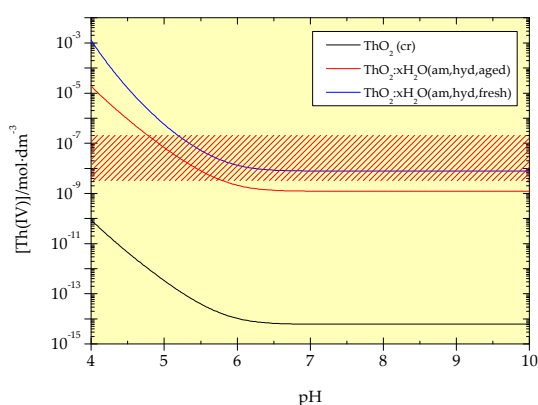


Figura 3-51 Curvas de solubilidad del ThO_2 en función de las fases más probables con las que se encuentre en equilibrio (PHREEQC [232]).

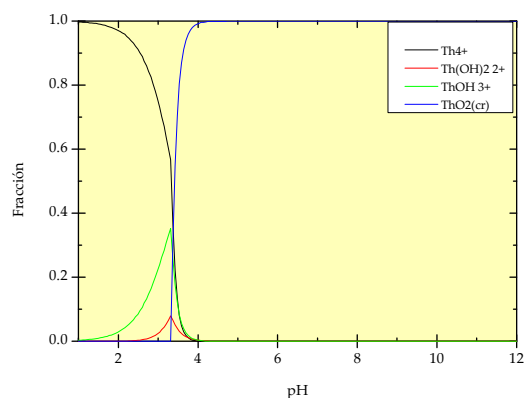


Figura 3-52 Diagrama de especiación del Th(IV) en fase acuosa para una fuerza iónica de 0.01 M calculada a partir del código Medusa [223].

A partir del análisis de los resultados experimentales obtenidos en las titulaciones potenciométricas, se calculó y representó el valor de carga superficial del óxido frente al pH

(Figura 3-53) para el caso del ThO_2 . Como puede verse en la Figura 3-53, las curvas se solapan a pHs entre 3.5 y 5.5, con cierta histéresis observada en la valoración por retroceso. Estos datos permiten asignar un valor de PZC del ThO_2 (cr) entre 4.5 – 5.5. Hay que mencionar que las curvas de σ vs. pH disminuyen su pendiente al aumentar la fuerza iónica [257, 258]

Una vez determinado el valor de PZC, se calculó el valor de la densidad de puntos de coordinación para el ThO_2 (cr). El análisis de las curvas potenciométricas indica que el valor de densidad de puntos de coordinación calculados para el ThO_2 en polvo corresponde a 2-5 puntos de coordinación $\cdot\text{nm}^{-2}$.

A partir de la experimentación realizada se puede concluir que para el ThO_2 la densidad de puntos de coordinación presenta una dependencia con la fuerza iónica del medio considerado. Este fenómeno es consecuencia del incremento de la concentración Th a pH ácidos, que produce una disolución mayor del material y por este motivo, se explica la aparición del fenómeno de histéresis observado.

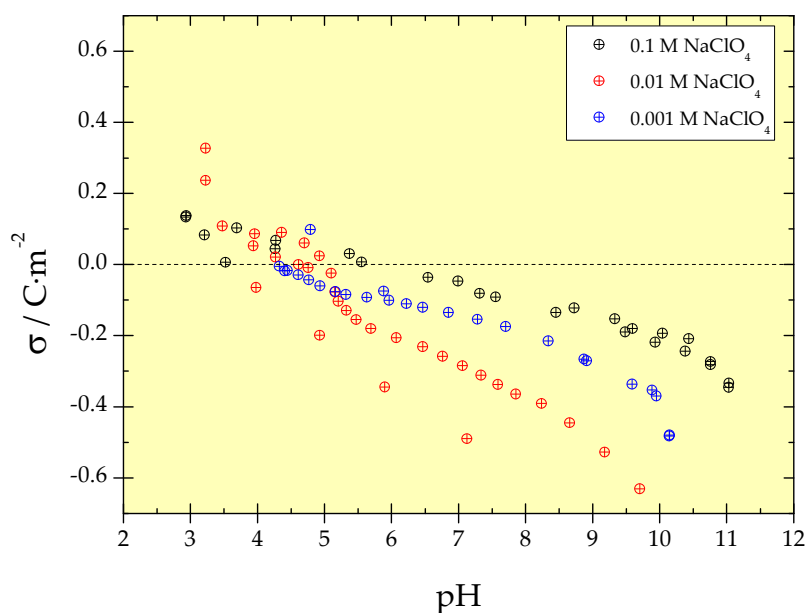


Figura 3-53 Carga calculada de las curvas de valoración de la ThO_2 .

Al igual que con los materiales anteriores, se ha intentado comparar los resultados obtenidos con los existentes en la bibliografía. En la Tabla 3-XI se muestra, a modo de resumen, una compilación de los valores obtenidos en este trabajo de investigación frente a lo publicado por otros autores.

Como se muestra en la Tabla 3-XI sólo se ha podido encontrar una referencia de Olsson et al. con valor de PZC para el ThO_2 de 8 [257]. Este valor fue obtenido a partir de ThO_2 de elevada pureza con una ASE(BET) medida con N_2 de $2.01 \pm 0.01 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. No obstante, Olsson et al. exponen las dificultades experimentales para determinar este valor, ya que se observan grandes diferencias entre los valores a elevada fuerza iónica (PZC =

8.4-8.8 a $I(\text{NaClO}_4) = 0.1 \text{ M}$ y $\text{PZC} = 7.5$ a $I(\text{NaClO}_4) = 0.01 \text{ M}$). Por ello, los autores concluyen que debe existir algún efecto del electrolito (NaClO_4) tanto en la forma de las curvas como en el PZC. Es importante remarcar que cuando se comparan ambos materiales de partida, el estudiado por Olsson et al. y el empleado en este estudio, existe una diferencia en un factor de 2 en el valor del ASE del ThO_2 que, sumado a la pureza y la cristalinidad del material, justifican la desviación observada en el resultado.

Tabla 3-XI Recopilación de los valores de densidad de puntos de coordinación medidos frente a los publicados para el Al_2O_3 , CeO_2 y ThO_2

Material	Referencia	Puntos de coordinación·nm ⁻²
Al_2O_3	Este trabajo de investigación	3 – 9
	Davis y Hem, 1981 [248, 259]	6 – 9
	Boehm, 1971 [249]	3.9 – 8
ThO_2	Este trabajo de investigación	2 – 5
CeO_2	Este trabajo de investigación	3 – 5
	Boehm, 1966 [256]	4.3
	De Faria, 1994 [255]	8

Otro factor a tener en cuenta es el potencial iónico (correspondiente a la relación carga eléctrica /radio iónico) del catión que constituye el óxido (Tabla 3-XII). Cuanto mayor es el potencial iónico de un catión, mayor es la repulsión de los H^+ desde la superficie de dicho material a pH neutro, desarrollándose entonces una carga superficial negativa capaz de adsorber cationes. La alúmina, por ejemplo, constituye un óxido donde el Al(III) posee un potencial iónico moderado [203, 260].

Tabla 3-XII Características de físicas de los cationes y de los materiales de partida utilizados

Catión	Z	Radio iónico / Å	Potencial iónico	PZC exp	Material	PZC (literatura)
Al^{3+}	3	0.5	6	9.6	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	7.2 - 9.2 [211, 261-263]
Th^{4+}	4	0.94	4.2553	4-5	ThO_2	8 [257]
Ce^{4+}	4	0.97	4.1237	7-8.8 (4.5-5.8)	CeO_2	6 [254] - 8.1 [255]

Los resultados experimentales demuestran que se ha alcanzado el objetivo de determinar la densidad de puntos de coordinación en los óxidos de Ce y Th.

Otra manera de estimar los puntos de coordinación ("sites", en terminología sajona) es a través de los datos cristalográficos de los óxidos. Aplicando la metodología propuesta Pivovarov [264], se han calculado los puntos superficiales potencialmente reactivos a partir

de la ecuación <3.1> en función de ciertos planos (h k l). Además de este tipo de cálculo, existen otros métodos de cálculo propuestos en la literatura que han sido aplicados en numerosas ocasiones [265, 266].

$$\text{puntos de coordinación} = \frac{d(A)}{2nV} \quad <3.1>$$

Donde d corresponde al espaciado promedio, V es el volumen por catión en la celdilla unidad (volumen de la celdilla dividido por el número de cationes), 2 corresponde a un coeficiente que duplica la superficie en la separación de planos cristalográficos en las dos caras y n corresponde al número de cationes por punto de coordinación (se ha seleccionado el valor de 3 como sugiere el mismo autor [264]), obteniéndose los valores calculados a partir de diferentes fichas ICCD. Los resultados se muestran en el Anexo Tabla 8-VIII. Dependiendo de los planos, la reactividad se supone que será diferente.

Para el caso del Al_2O_3 , el cálculo de la densidad de puntos de coordinación para los planos (110) y (113) de la ficha seleccionada fue de 2.4-2.8 puntos de coordinación·nm⁻², mientras que los resultados experimentales tanto de la literatura como de este trabajo fueron 3 – 9 puntos de coordinación·nm⁻². En el resto de casos calculados, ThO_2 , CeO_2 , incluso el UO_2 reportaron resultados inferiores a los determinados experimentalmente [249, 255, 267].

3.3 Resultados de lixiviación

3.3.1 Ensayos de lixiviación de CeO_2 y ThO_2

A continuación se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de disolución de CeO_2 (en forma de polvo y pastilla) y de ThO_2 (en forma de polvo). El objetivo es determinar concentración en solución y calcular las tasas de disolución de Ce y Th respectivamente, en diferentes condiciones de pH, Eh, I y composición del medio. Además, en todos los ensayos se constató que la pérdida de masa calculada en ningún caso fue superior al 1.2%. Las determinaciones de concentración en solución de Ce y Th se realizaron por ICP-MS, por lo que, previamente se determinaron los límites de detección mostrados en la Tabla 3-XIII.

Tabla 3-XIII Límites de detección de los analitos medidos mediante ICP-MS en cada uno de los medios de ensayo.

Medio	LD(Ce) / mol·l ⁻¹	LD(Th) / mol·l ⁻¹
Ultrapura (MQ)	$\leq 9 \cdot 10^{-12}$	$\leq 4 \cdot 10^{-13}$
Mineral natural (V)	$\leq 6 \cdot 10^{-12}$	$\leq 4 \cdot 10^{-13}$
Carbonatada	$\leq 1 \cdot 10^{-10}$	$\leq 3 \cdot 10^{-12}$

3.3.1.1 Lixiviación de CeO_2 y ThO_2 en agua ultrapura

Siguiendo la descripción experimental detallada en el apartado 2.3.2, se presentan los resultados obtenidos en los estudios de solubilidad en medio agua ultrapura. La Figura 3-54 recopila los valores de concentración de Ce frente al tiempo obtenidos en los ensayos de lixiviación con CeO_2 tanto en forma de pastilla sinterizada (del que se realizaron dos réplicas del experimento), como en forma de material pulverulento (con cuatro réplicas del ensayo). Con el fin de comprobar la presencia de coloides de Ce, se realizó una filtración previa de todas las muestras y ultrafiltración de una fracción de la muestra filtrada. Como se puede constatar en la Figura 3-54, para el caso del Ce, el valor de la concentración en disolución no manifiesta la presencia de coloides en este medio a lo largo de los experimentos.

Los resultados obtenidos de Ce en disolución dependen, en gran medida, de la superficie de contacto del material con el lixiviante; asimismo se observa que, una vez alcanzado cierto valor de concentración inicial, prácticamente de manera instantánea, no se observa un crecimiento significativo de la concentración.

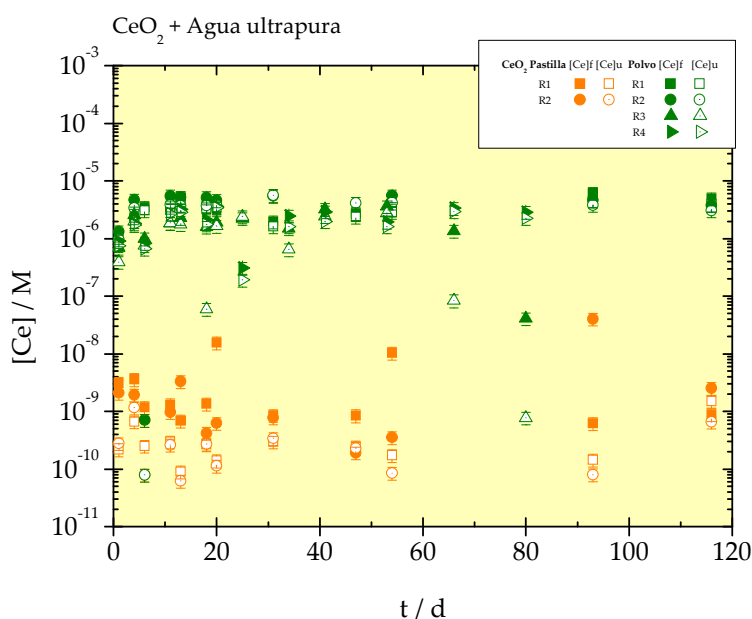


Figura 3-54 Evolución de la [Ce] en agua ultrapura para CeO_2 (polvo), CeO_2 (pastilla). Las siglas R1, R2, R3 y R4 corresponden a las réplicas del experimento.

Los valores de concentración en disolución de Ce obtenidos para la pastilla sinterizada se encontraron en el intervalo comprendido entre $(0.2-40) \cdot 10^{-9}$ M mientras que para el polvo los valores fueron superiores, en un rango entre $(0.4-62) \cdot 10^{-7}$ M. Por otro lado, los valores de concentración de Ce encontrados para las muestras ultrafiltradas fueron un orden de magnitud inferior a los valores obtenidos en las muestras filtradas. Si se normalizan los resultados de la Figura 3-54, empleando las ecuaciones de cálculo <2.10> y <2.11> para determinar la evolución de la concentración de Ce normalizada y la velocidad de liberación de este elemento, se obtienen los resultados mostrados en la Figura 3-55 y Figura 3-56.

En la Figura 3-56 se representa la evolución de la velocidad de disolución R_L calculada a partir de los resultados experimentales anteriormente obtenidos junto con los datos del material de partida, es decir, ASE, masa y volumen de lixiviante en cada instante de muestreo. La velocidad de disolución calculada empíricamente para el CeO_2 , tanto en polvo como en pastilla, muestra una tendencia similar. Inicialmente la velocidad es mayor, lo que se asocia a un control cinético y disminuye hasta una segunda etapa, a partir de aproximadamente 20 días en que se estabiliza, relacionado con procesos de control termodinámico. El valor R_L final fue mayor para el CeO_2 polvo $\sim 10^{-9} \text{ mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ que para el CeO_2 pastilla de $9 \cdot 10^{-13} - 3 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ como cabría esperar en un material sinterizado.

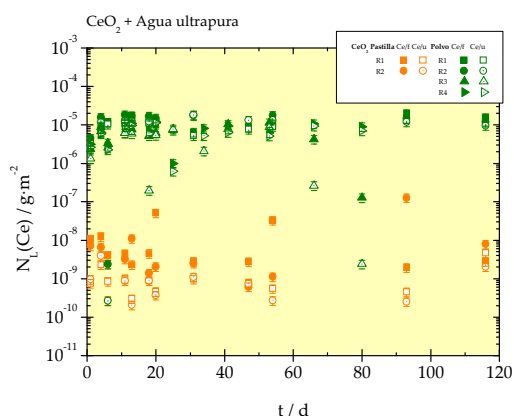


Figura 3-55 Evolución de la concentración de lixiviado normalizada para el Ce en agua ultrapura ($T = 25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$) empleando CeO_2 en forma de polvo y de pastilla sinterizada.

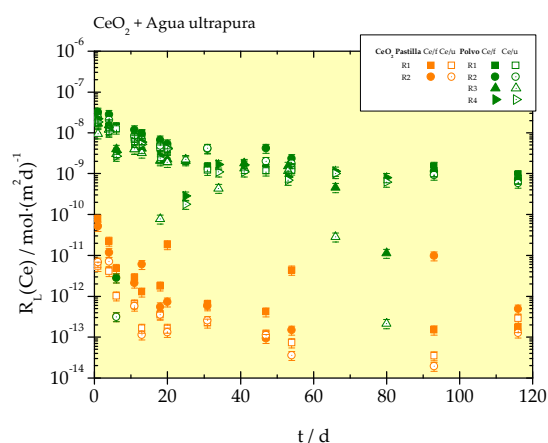


Figura 3-56 Evolución de la velocidad de disolución normalizada para el Ce en agua ultrapura ($T = 25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$) empleando CeO_2 en forma de polvo y de pastilla sinterizada.

En la Figura 3-57 se puede ver la evolución de la concentración de Th en el medio agua ultrapura, para dos réplicas del mismo experimento (R1 y R2). Se observa que no existe una diferencia significativa de concentración entre muestras filtradas y ultrafiltradas que, en el caso de que esta diferencia fuera acusada podría indicar una posible presencia de ThO_2 hidratado en forma coloidal. Este hecho se aprecia ligeramente en las últimas muestras analizadas, en torno a los 115 días.

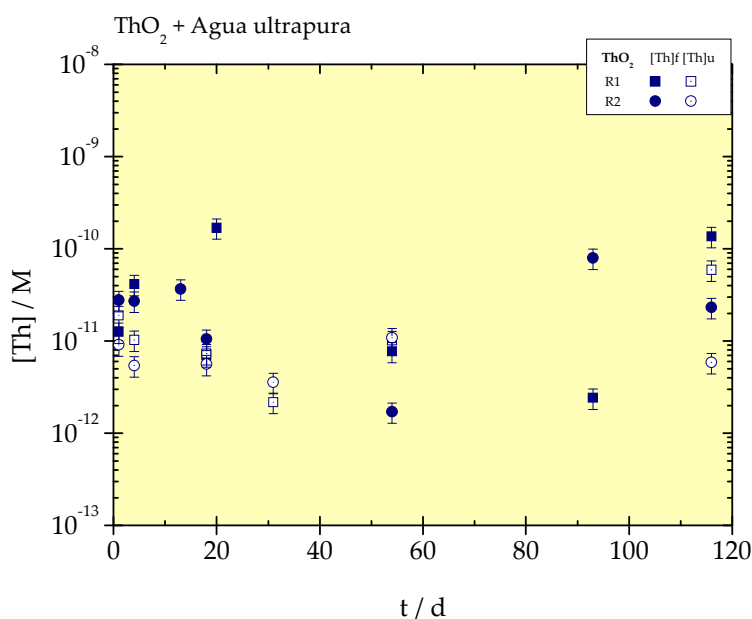


Figura 3-57 Evolución de la concentración de Th en agua ultrapura para ThO₂ (polvo). R1 y R2 corresponden a las respectivas réplicas del ensayo, ambas en las mismas condiciones.

A la vista de estos resultados de concentración de Th en solución detectada para ambos tipos de filtración y teniendo en cuenta el error de la medida, no parece que se estén formando especies en forma coloidal en agua ultrapura. De la Figura 3-57 se puede destacar que los valores de concentración para las muestras filtradas y ultrafiltradas se encontraban en el intervalo entre $0.2 \cdot 10^{-11}$ M y $17 \cdot 10^{-11}$ M. En base a estos resultados se puede descartar la presencia de coloides en los experimentos.

Si se comparan estos resultados de concentración de torio en solución con los obtenidos por otros autores [143, 151] en condiciones similares, los valores se hallan en el mismo orden de magnitud. En todos los casos, el intervalo de concentración de Th se encontró entre $1 \cdot 10^{-9}$ y $1 \cdot 10^{-11}$ M, a temperatura ambiente. Este intervalo de concentraciones se ajusta a los valores relacionados con la constante de solubilidad del hidróxido amorfo ($\log_{10}^*K_{S,0}^0$ (ThO₂(am,fresh,hyd), 25°C) = $-(9.3 \pm 0.9)$ y $\log_{10}^*K_{S,0}^0$ (ThO₂(am,aged,hyd), 25°C) = $-(8.5 \pm 0.9)$) y el valor de solubilidad del ThO₂(cr) ($\log_{10}^*K_{S,4}^0$ (ThO₂, cr, 25°C) = $-(15.6 \pm 1.3)$ [152]. La razón de que estos valores se correspondan con el hidróxido amorfo en vez del óxido cristalino, como cabría esperar, es debido a que el ThO₂ cristalino al entrar en contacto con agua, forma en la interfase una superficie hidratada que contiene grupos OH⁻, es decir, el producto de la hidrólisis es la formación de una capa de hidróxido amorfo hidratado. Por tanto, se confirma que el ThO₂(am,hyd) es la SLSP en este sistema.

Del mismo modo que para el caso del Ce en disolución, la representación de la concentración normalizada de Th en agua ultrapura se muestra en la Figura 3-65. Como en el caso anterior, se han calculado las velocidades disolución normalizadas que se muestran en la Figura 3-59. En este caso, la tendencia de la R_L (ThO₂) es similar al observado en el CeO₂ en agua ultrapura, es decir, una velocidad inicialmente elevada que disminuye hasta

aproximadamente 30 días y que, en este caso, no parece alcanzar una estabilización. El valor de tasa de disolución R_L final observado fue de 10^{-11} - 10^{-12} mol·(m²·d)⁻¹

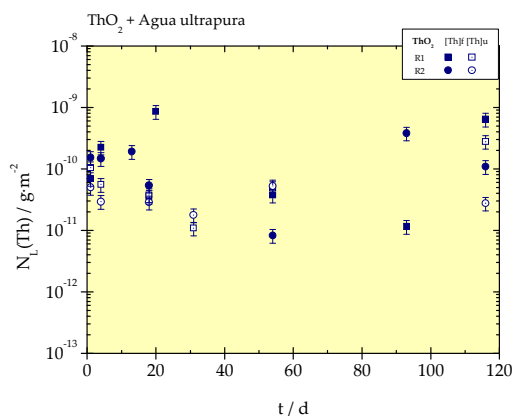


Figura 3-58 Evolución de la concentración normalizada de Th en agua ultrapura para ThO₂ (polvo)

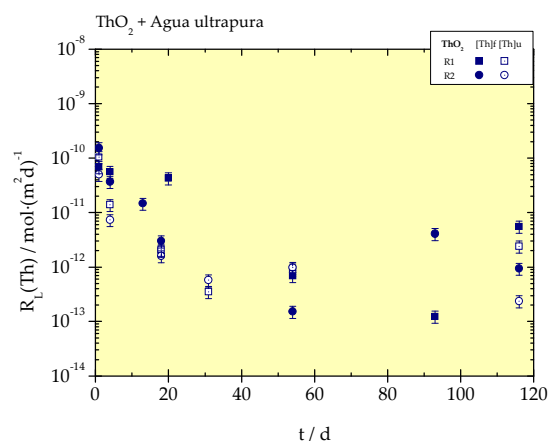


Figura 3-59 Evolución de la velocidad de disolución normalizada para el Th en agua ultrapura (T= 25 ± 3 °C) empleando ThO₂ en forma de polvo.

El seguimiento de las variables pH y potencial redox ($pe = -\log a_e^-$) durante los ensayos de lixiviación de CeO₂ en polvo y en pastilla se muestra en la Figura 3-60 y para el ThO₂ en forma de polvo en la Figura 3-61. En el caso de los experimentos realizados con el CeO₂ en polvo se observó, en una de las réplicas, valores diferentes a los esperados. En dicho caso, el potencial redox medido aumentó durante los primeros 15 días de ensayo, para disminuir a partir del día 25 hasta valores próximos a los iniciales.

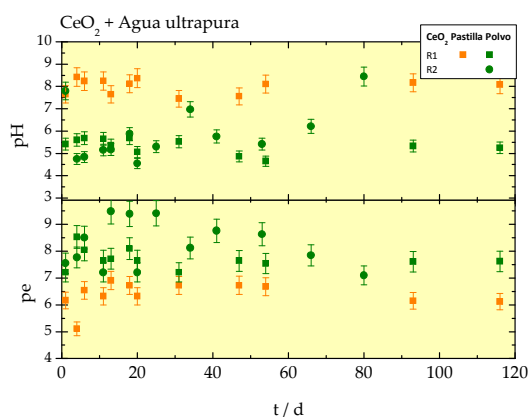


Figura 3-60 Evolución de las variables pH y pe en agua ultrapura para CeO₂ (polvo), CeO₂ (pastilla).

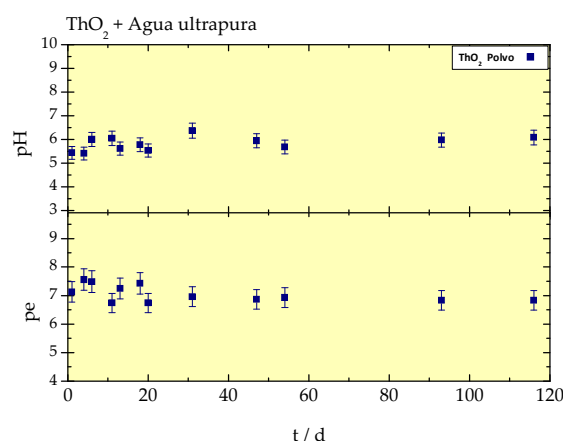


Figura 3-61 Evolución de las variables pH y pe en agua ultrapura para ThO₂ (polvo)

Para el ThO₂ en polvo, a diferencia de lo observado con el CeO₂, los valores tanto de pH como de pe se mantuvieron constantes a lo largo de todo el ensayo.

3.3.1.2 Lixiviación de CeO_2 y ThO_2 en agua granítica natural

En la Figura 3-62 se muestran los resultados obtenidos en los estudios de solubilidad en medio agua granítica natural (V), donde se representa la evolución de la concentración de Ce frente al tiempo para el CeO_2 en forma de pastilla y polvo.

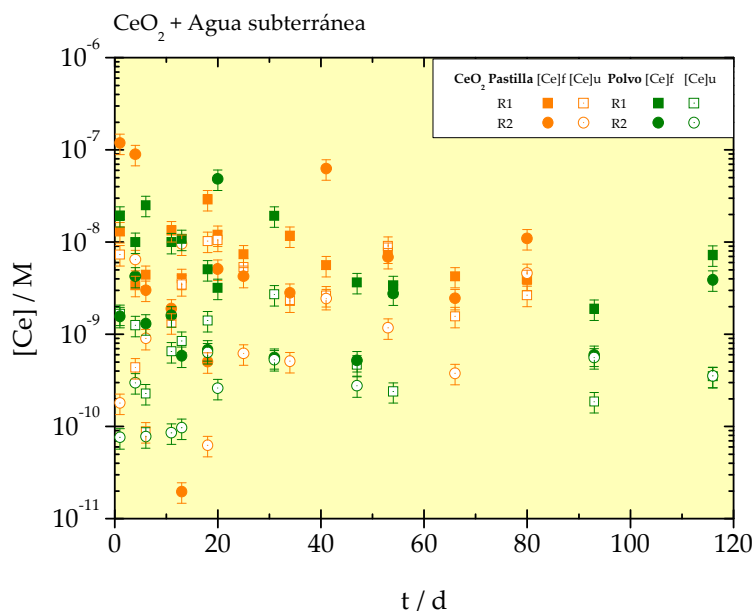


Figura 3-62 Evolución de la concentración de Ce en disolución de agua granítica natural subterránea para CeO_2 (polvo). R1 y R2 corresponden a dos réplicas independientes del ensayo realizadas en las mismas condiciones.

En los ensayos de CeO_2 en medio granítico, los valores de concentración de Ce en solución para la pastilla sinterizada se encontraron en un intervalo entre $2 \cdot 10^{-11}$ M y $1.18 \cdot 10^{-7}$ M; para el CeO_2 polvo la concentración de Ce se encontró dentro del rango de concentración del observado para la pastilla, concretamente en un intervalo entre $5 \cdot 10^{-10}$ M y $4.8 \cdot 10^{-8}$ M. La concentración de las muestras ultrafiltradas fue similar, en cada caso, a la determinada en las filtradas. Únicamente se observaron valores ligeramente inferiores para las muestras ultrafiltradas en el ensayo con CeO_2 polvo.

En la Figura 3-63 se muestra la evolución de la concentración normalizada del Ce en disolución, calculada a partir de los valores medidos en la Figura 3-62. Aplicando la ecuación <2.10> se observa cómo los valores normalizados son muy similares a los valores sin normalizar. Esto es debido a que los experimentos estaban diseñados con una relación S/V similar para evitar el efecto del ASE que, en determinadas ocasiones, lleva asociada una gran incertidumbre en la medida. En la Figura 3-64 se representa la evolución de la velocidad de disolución normalizada para el Ce en medio agua granítica natural. En este caso, las concentraciones y velocidades de disolución alcanzan valores finales similares para los dos estados evaluados, polvo y pastilla. La velocidad de disolución ($R_{L, \text{final}}$) así obtenida fue de $\sim 10^{-8} \text{ mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$.

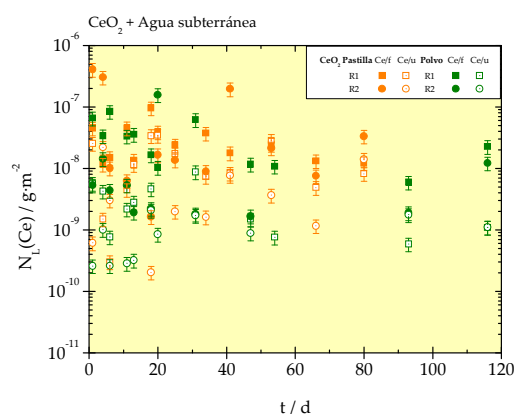


Figura 3-63 Evolución de la concentración de lixiviado normalizada para el Ce en agua granítica natural tipo Volvic ($T = 25 \pm 3$ °C) empleando CeO_2 en forma de polvo en cada instante.

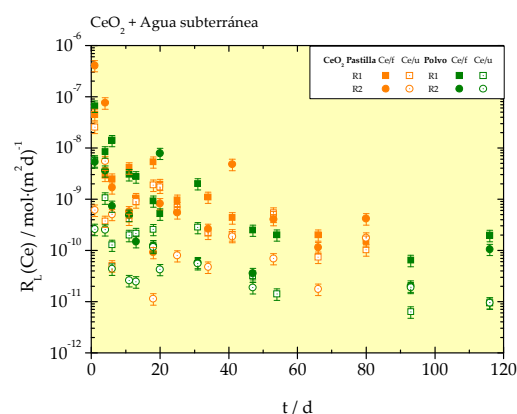


Figura 3-64 Evolución de la velocidad de disolución normalizada del Ce en agua granítica natural tipo Volvic ($T = 25 \pm 3$ °C) empleando CeO_2 en forma de polvo, así como la velocidad de lixiviación calculada en cada instante.

Los experimentos de lixiviación de ThO_2 en agua granítica mineral manifestaron una evolución de la concentración de torio en disolución frente al tiempo, mostrada en la Figura 3-65. En este caso se observa una diferencia de aproximadamente un orden de magnitud entre los valores de concentración de Th(IV) en solución, medidos para muestras filtradas entre $2 \cdot 10^{-12}$ M y $1.2 \cdot 10^{-9}$ M, y aquellas que fueron ultrafiltradas con un tamaño de poro entre 1 y 3 nm, cuyas concentraciones se encontraron en el intervalo entre $2 \cdot 10^{-12}$ M y $3 \cdot 10^{-11}$ M. A partir de estos resultados, es posible considerar una potencial formación, a partir de las especies disueltas de Th, de coloides o partículas nanométricas en el medio. Además, el valor de concentración final de las muestras filtradas es un orden de magnitud superior en el caso de este tipo de agua más compleja, previsiblemente debido a una mayor fuerza iónica del medio y por la presencia de carbonatos que formarían complejos con el Th del tipo $\text{Th}_x(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z^{4x-y-2z}$. En cualquier caso, los resultados no se alejan de los valores obtenidos por Fourest et al. en medio granítico sintético de $(1.1 \pm 0.05) \cdot 10^{-10}$ M [143].

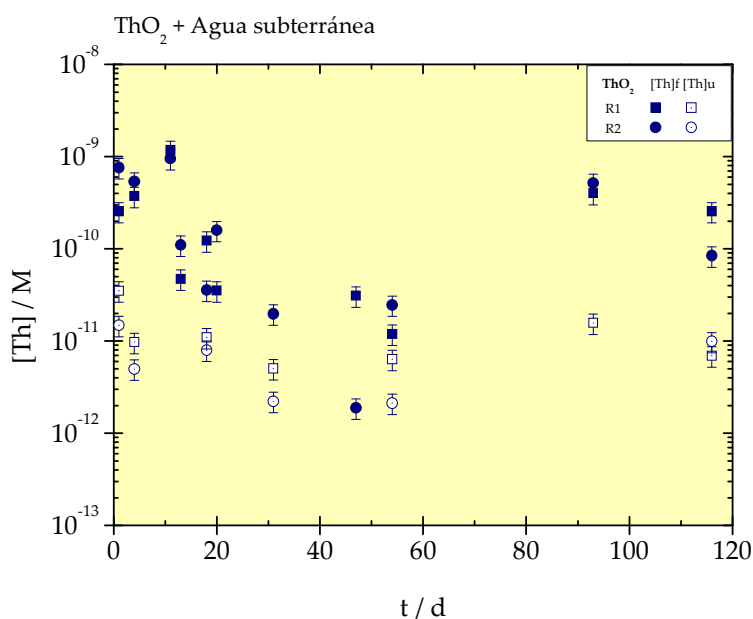


Figura 3-65 Evolución de la concentración de Th en agua Volvic para ThO_2 (polvo)

En la Figura 3-66 se muestra la variación de la concentración de Th normalizada y la velocidad de lixiviación frente al tiempo para el ThO_2 en forma pulverulenta y en agua granítica natural. Mientras que para el ThO_2 ensayado en agua ultrapura ($\text{pH}=5.5 - 6$) no se observaba aparente formación de coloides, en los experimentos de lixiviación de ThO_2 en agua granítica ($\text{pH}=8.5 - 9$) se observan diferencias significativas de concentración de Th entre las fracciones filtradas y ultrafiltradas. Como se ha explicado anteriormente, las muestras filtradas poseían mayor concentración de Th que las ultrafiltradas.

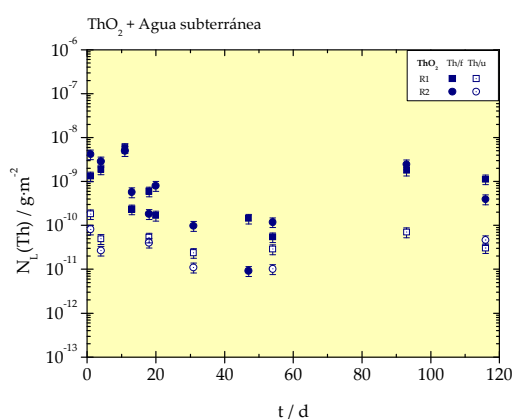


Figura 3-66 Evolución de la concentración de lixiviado normalizada para el Th en agua granítica natural ($T = 25 \pm 3^\circ\text{C}$) empleando ThO_2 en forma de polvo.

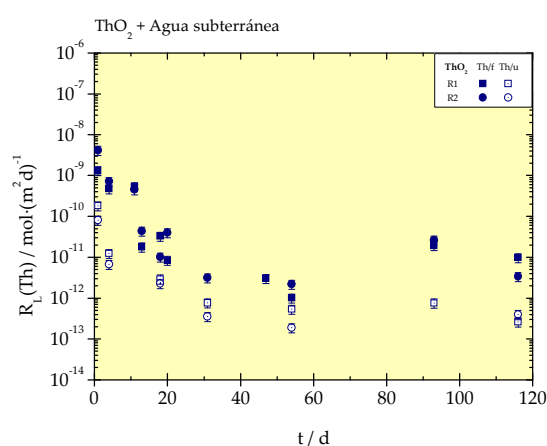


Figura 3-67 Evolución de la velocidad de disolución normalizada para el Th en agua granítica natural ($T = 25 \pm 3^\circ\text{C}$) empleando ThO_2 en forma de polvo.

En la Figura 3-67 se muestra la velocidad de disolución normalizada calculada a partir de los resultados de [Th] en disolución. Comparando las velocidades R_L finales calculadas para el Th en agua ultrapura y agua granítica se observa que en ambos casos estos valores son semejantes, en torno a $10^{-11} \text{ mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$.

La monitorización de los parámetros pH y pe a lo largo del ensayo se representan en la Figura 3-68 y Figura 3-69, donde se evidencia una gran estabilidad en ambos parámetros para el CeO_2 mientras que para el ThO_2 el pH se incrementó y el pe disminuyó ligeramente.

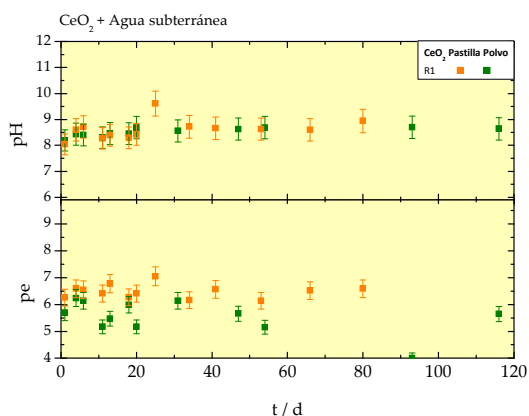


Figura 3-68 Evolución de las variables pH y pe en agua granítica mineral (V) para CeO_2 (polvo).

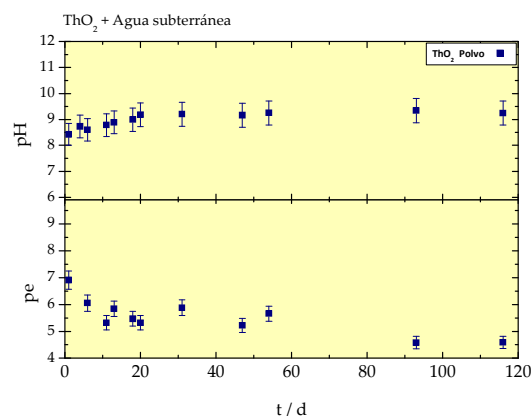


Figura 3-69 Evolución de las variables pH y pe en agua mineral natural (V) para ThO_2 (polvo).

3.3.1.3 Lixiviación de CeO_2 y ThO_2 en agua con elevada concentración de carbonatos

Por último, dentro del bloque de experimentos de lixiviación con materiales sin dopar, se muestra la evolución de la concentración de Ce y de Th para los materiales ensayados en un medio con elevada concentración de carbonatos (20 mM NaHCO_3 y 10 mM de NaCl).

En la Figura 3-70 se puede observar la evolución de la concentración de Ce en solución para el lixiviante mencionado. En este medio, los valores de concentración obtenidos no difieren de manera notable entre el material sinterizado y el polvo, variaron entre $1 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ y $5.7 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ para CeO_2 en pastilla y entre $8 \cdot 10^{-10} \text{ M}$ y $2.5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ para CeO_2 en polvo.

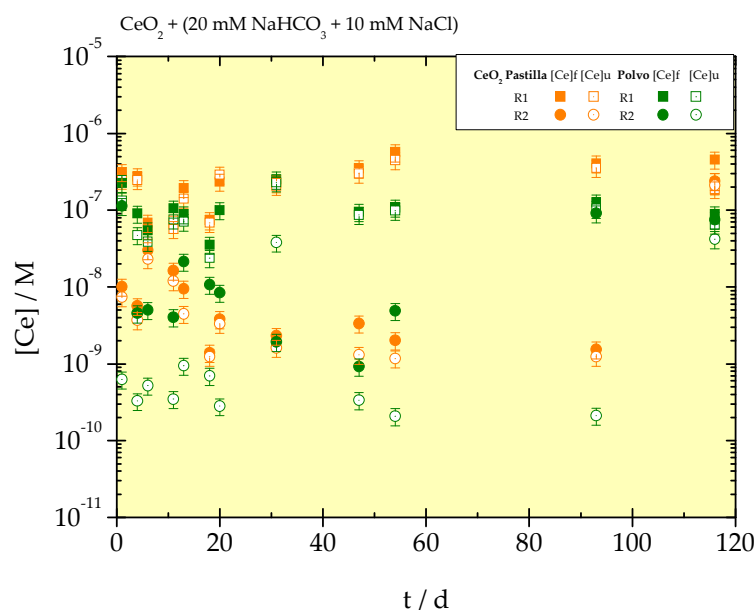


Figura 3-70 Evolución de la concentración de Ce en agua 20 mM NaHCO_3 + 10 mM NaCl para CeO_2 (polvo) y CeO_2 (pastilla). R1 y R2 corresponden a dos réplicas independientes del ensayo realizadas en las mismas condiciones.

La concentración observada para las muestras ultrafiltradas fue semejante en ambos casos. La evolución de $N_L(\text{Ce})$ y $R_L(\text{Ce})$ se presentan en la Figura 3-71 y Figura 3-72 respectivamente. Se observa la misma dispersión en los valores iniciales que en el lixiviante granítico pero, en ambos casos, la tendencia parece converger hacia un mismo valor de velocidad final. En el caso del CeO_2 en agua carbonatada dicho valor de R_L osciló entre los valores de $1 \cdot 10^{-11}$ y $1 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$.

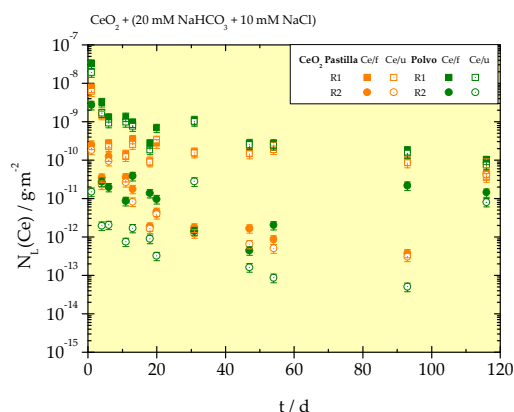


Figura 3-71 Evolución de la concentración de lixiviado normalizada para el Ce en agua granítica sintética 20mM NaHCO₃ y 10 mM NaCl (T= 25 ± 3 °C) empleando CeO₂ en forma de polvo y pastilla, así como la velocidad de lixiviación calculada en cada instante.

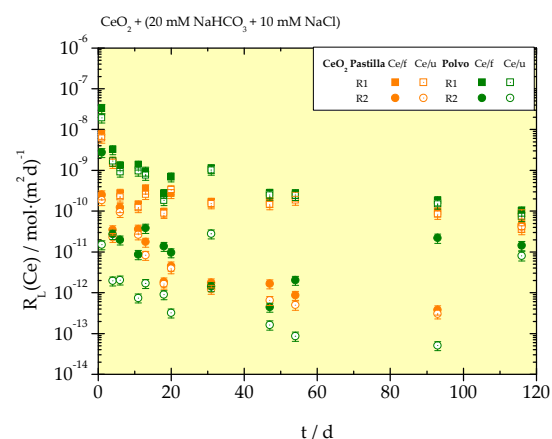


Figura 3-72 Evolución de la velocidad de disolución normalizada para el Ce en agua granítica sintética 20mM NaHCO₃ y 10 mM NaCl (T= 25 ± 3 °C) empleando CeO₂ en forma de polvo y pastilla

Los experimentos de lixiviación fueron realizados, en todos los casos, en las mismas condiciones para poder comparar los resultados. En la Figura 3-73 se muestra la tendencia de concentración de Th para el ThO₂ en polvo en presencia de agua carbonatada.

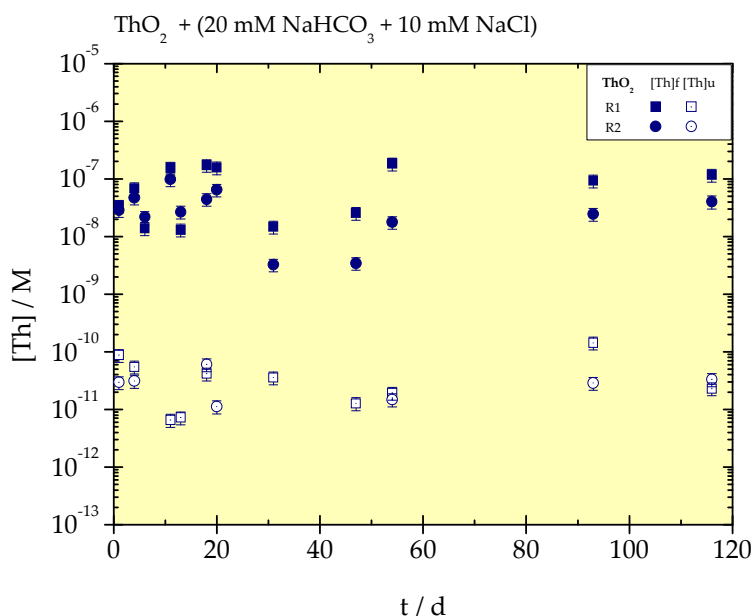


Figura 3-73 Evolución de la concentración de Th en agua carbonatada sintética para ThO₂ (polvo).

En este caso la diferencia en los valores de concentración de Th entre muestras filtradas y ultrafiltradas es relevante, observándose valores entre $3 \cdot 10^{-9}$ M y $1.8 \cdot 10^{-7}$ M para las muestras filtradas y de $6 \cdot 10^{-12}$ M y $1.4 \cdot 10^{-10}$ M para las ultrafiltradas. Nuevamente esta

evidencia induce a pensar que la presencia de carbonatos en el medio ($[\text{HCO}_3^-]=20 \text{ mM}$), muy superior al caso del agua granítica natural ($[\text{CO}_3^{2-}]=1\text{mM}$) en la que ya era notable este efecto, favorecen la formación de fases sólidas en suspensión o coloides que son detectados cuando se detectan variaciones de concentración significativas entre ambos tipos de filtración. Los valores promedio de concentración en solución medidos para el ThO_2 comercial no difieren de los encontrados en la literatura, obtenidos a temperatura ambiente de $\log[\text{Th}]=-(9.8 \pm 0.6)$ [152].

La normalización de la concentración de Th en disolución se muestra en la Figura 3-74; esta gráfica es similar a la de concentración sin normalizar. La Figura 3-75 muestra la evolución de la tasa de disolución de Th en medio carbonatado, donde se observa una tendencia que comienza con una elevada tasa de disolución que disminuye ligeramente hasta los 20 días, momento a partir del cual se estabilizan los valores. Tomando el valor final de R_L de las muestras filtradas ($10^{-9} \text{ mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$) se observa que es aproximadamente dos órdenes de magnitud superior al calculado en agua ultrapura y granítica natural. A la vista de estos resultados, se confirma que altas concentraciones de carbonatos en el medio favorecen una disolución más rápida del material.

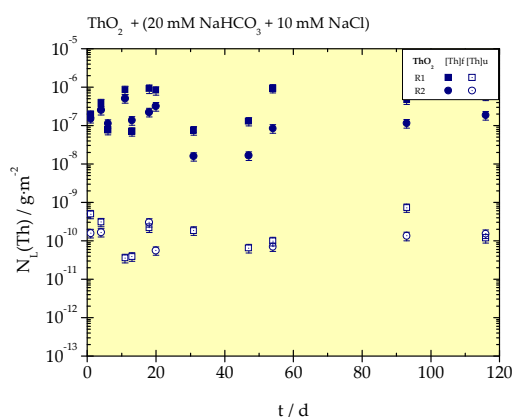


Figura 3-74 Evolución de la concentración de lixiviado normalizada para el Th en agua granítica sintética 20mM NaHCO_3 y 10 mM NaCl ($T= 25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$).para ThO_2 (polvo)

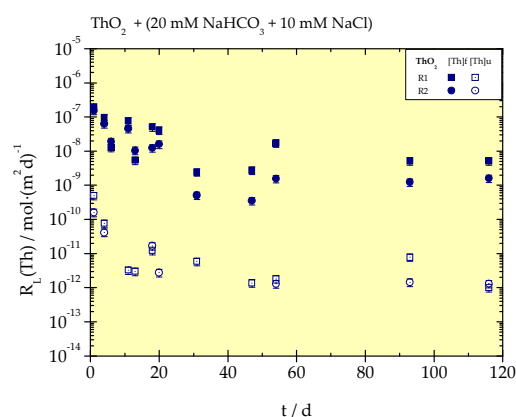


Figura 3-75 Evolución de la concentración de lixiviado normalizada para el Th en agua granítica sintética 20mM NaHCO_3 y 10 mM NaCl ($T= 25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$).para ThO_2 (polvo)

La evolución de los parámetros pH y potencial redox (pe) se representan en la Figura 3-76 y la Figura 3-77 para el CeO_2 y ThO_2 , respectivamente. Claramente se puede observar que la evolución de ambas variables en el sistema es muy similar, con independencia de la naturaleza del sólido lixiviado.

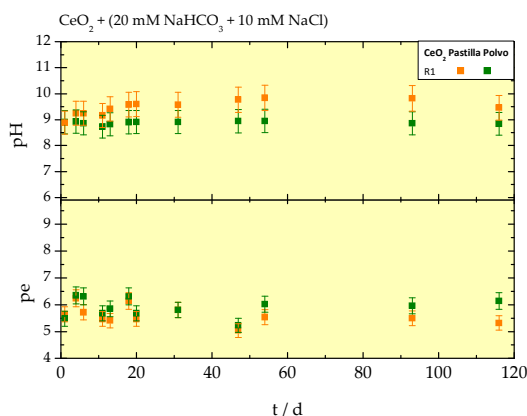


Figura 3-76 Evolución de las variables pH y pe en agua carbonatada para CeO_2 (polvo y pastilla)

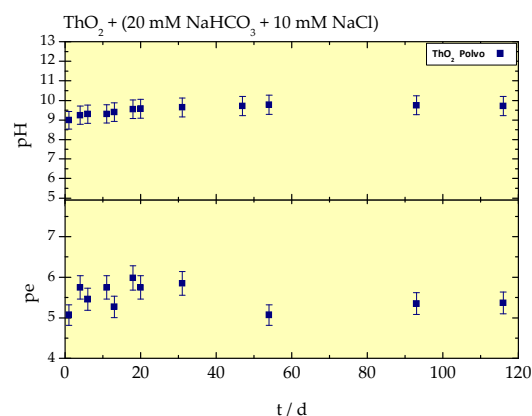


Figura 3-77 Evolución de las variables pH y pe en agua carbonatada para ThO_2 (polvo)

En la Tabla 8-X del anexo se muestra un resumen de los resultados obtenidos en cada uno de los experimentos de lixiviación realizados con los tres materiales en los medios mencionados.

3.3.1.4 Caracterización del material sólido post-lixiviado

En la Tabla 8-IX del anexo se muestran los resultados de la caracterización pre y post-lixiviación de las muestras sólidas a través de diferentes parámetros como el área de superficie específica, el tamaño de partícula y DRX.

La caracterización pre y post lixiviación del ASE de los materiales (representada en la Tabla 8-IX) pretende aportar una idea de la evolución de la superficie específica con la lixiviación. En el caso de las pastillas de CeO_2 antes de ser lixiviadas, los valores se encontraron en un intervalo comprendido entre 70 y 88 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ debido al proceso de fabricación de las pastillas, mientras que para el polvo de partida el valor obtenido fue de 5.93 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Tras el posterior experimento de lixiviación el valor de ASE en las pastillas de CeO_2 el valor de ASE disminuyó hasta valores entre 57-63 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y para las pastillas ensayadas en agua granítica mineral, hasta valores entre 1.2 – 1.53 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Es necesario hacer notar que debido a la limitación de CeO_2 disponible en forma de pastilla y fabricadas por sol-gel, estas fueron lavadas, acondicionadas y caracterizadas antes de ser reutilizadas en nuevos experimentos. Sin embargo, el ASE del CeO_2 polvo prácticamente no se modifica obteniéndose valores comprendidos entre 3.5 y 6 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. La explicación a este comportamiento del polvo de CeO_2 reside en que la superficie expuesta al lixiviante se altera proporcionalmente a la pérdida de masa durante el proceso de lixiviación. Lo mismo sucede con el análisis del ASE para el ThO_2 en forma de polvo. El valor para el material original de 8.29 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ se mantiene en el mismo orden de magnitud después de ser lixiviado, entre 2 y 7 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, es decir, que al igual que en el caso del CeO_2 , la superficie expuesta disminuyó de forma proporcional a la pérdida de masa.

Para poder determinar la evolución del tamaño de partícula promedio, se midió la distribución de tamaños de todos los materiales en forma de polvo, tanto del material base como del sólido después de ser lixiviados. En la Tabla 8-IX del anexo se detallan los valores

de tamaño de partícula promedio. Si se comparan los valores del tamaño medio para el polvo de CeO_2 (Figura 3-78 a Figura 3-80) su valor osciló de 19 μm originalmente antes de ser ensayado hasta un intervalo entre 9.3 y 18.9 μm . En todos los casos se observó un ligero desplazamiento del histograma hacia tamaños de partícula inferiores por lo que es probable que la disolución sea homogénea.

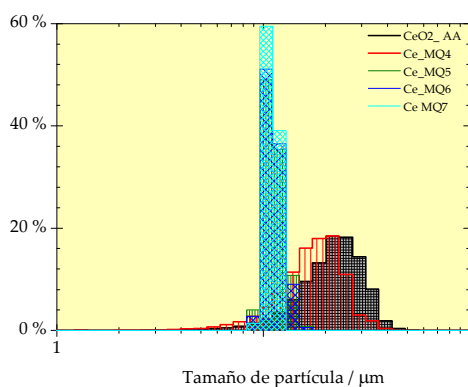


Figura 3-78 Variación del tamaño de partícula del CeO_2 antes y después de ser lixiviado en agua ultrapura.

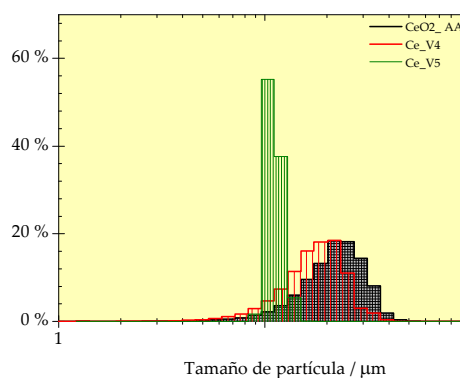


Figura 3-79 Variación del tamaño de partícula del CeO_2 antes y después de ser lixiviado en agua granítica mineral.

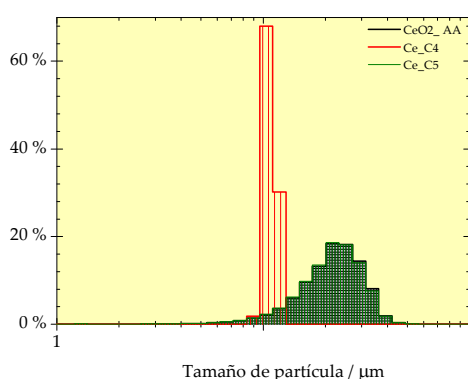


Figura 3-80 Variación del tamaño de partícula del CeO_2 antes y después de ser lixiviado en agua carbonatada.

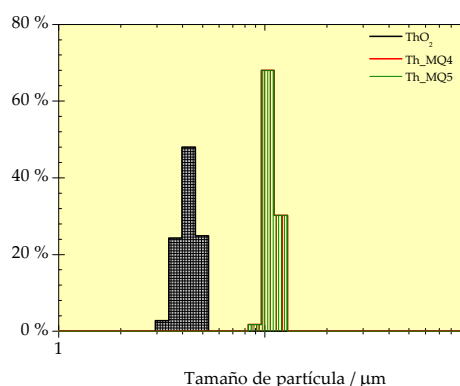


Figura 3-81 Variación del tamaño de partícula del ThO_2 antes y después de ser lixiviado en agua ultrapura.

En el análisis del polvo de ThO_2 (Figura 3-81), se obtuvo un valor medio de tamaño de partícula antes de los experimentos de lixiviación de 5 μm , el cual se desplazó ligeramente a un mayor valor medio después de los ensayos (9.3 μm). Es decir, la disolución se produce preferencialmente en las partículas con menor tamaño. Sorprendentemente los histogramas de población de las muestras de ThO_2 después de ser ensayadas en los tres medios resultaron ser idénticos, por este motivo solo se ha incluido la figura del ThO_2 lixiviado en agua ultrapura. Estos resultados del ThO_2 están en consonancia con los resultados del ASE observada, en los que no se detectó alteración sustancial entre los estados inicial y final del proceso de disolución; además, se confirman los resultados de disolución en los que se evidenció la escasa solubilidad del ThO_2 en los medios ensayados.

Se procedió al análisis por DRX de las fases sólidas ensayadas para identificar la pureza de las muestras y detectar las posibles fases formadas durante el proceso de lixiviación que hubieran podido precipitar. La Figura 3-82 muestra los resultados del análisis de las muestras de CeO_2 en forma pulverulenta ensayado en los tres medios considerados. En todos los casos, la fase identificada es CeO_2 cristalino. En la Tabla 8-XI (Anexo) se muestran los valores del parámetro de red de los sólidos analizados por XRD. El parámetro de red obtenido mediante análisis de DRX, para una estructura ideal tipo fluorita de CeO_2 , es de 0.54124 nm. Los valores experimentales calculados del parámetro de red de los distintos sólidos ensayados, en base a los difractogramas analizados (Figura 3-82), han mostrado que los valores son idénticos ($a=0.5411$ nm para pastillas y polvo). Este resultado nos permite asegurar que no se ha detectado la precipitación de fases secundarias en la superficie y que los materiales no han sido alterados durante el proceso de lixiviación. En la Figura 3-83 puede verse el análisis de las diferentes muestras ensayadas de ThO_2 . Comparando los parámetros de red calculados para el ThO_2 antes (0.5604 nm) y después de ser lixiviadas, tampoco se observa que haya tenido lugar variación en dicho valor después de tratarla en medio acuoso. Los difractogramas del ThO_2 lixiviado no muestran nuevas fases precipitadas en el sólido.

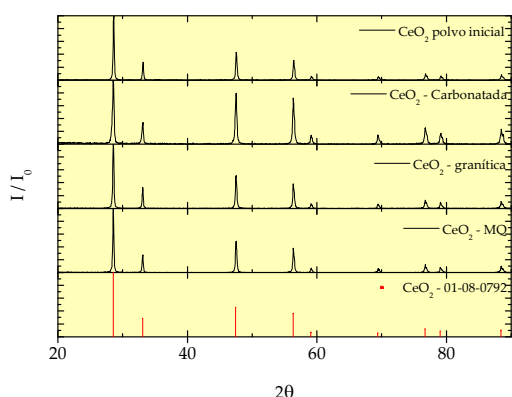


Figura 3-82 Difractogramas del CeO_2 , tanto del material base original como los ensayados en los diferentes medios. La fase identificada corresponde al CeO_2 cristalino.

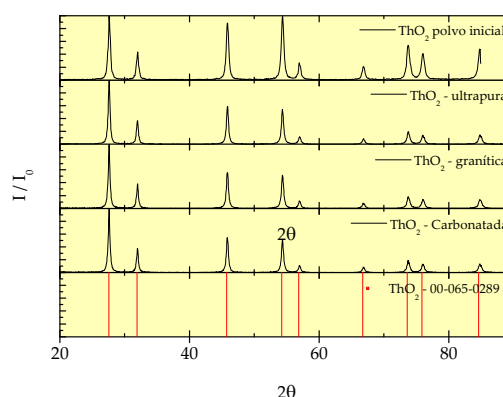


Figura 3-83 Difractogramas del ThO_2 , tanto del material base original como los ensayados en los diferentes medios. La fase identificada corresponde al ThO_2 cristalino.

3.3.1.4.1 Resultados TGA—DSC y XRD

Con el fin de confirmar los resultados de DRX con respecto a la posible formación de fases secundarias en las muestras de CeO_2 y ThO_2 lixiviadas, éstas fueron caracterizadas antes y después mediante termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

CeO_2

El estudio comparativo de los registros termogravimétricos obtenidos del material base con respecto al material sometido a lixiviación en cada uno de los medios (en

atmósfera de aire y en $N_2(g)$, Figura 3-84 y Figura 3-85, respectivamente) reflejan que, en casi todas las muestras se produce un ligero descenso en la masa debido a la pérdida de agua por deshidratación, seguido de un incremento de masa inferior al 1% debido a la propia deriva del equipo. Sin embargo, en el caso de la muestra de CeO_2 polvo ensayada en agua carbonatada, se observa una pérdida de un 2 % hasta 40 °C. Este fenómeno se justifica como consecuencia de humedad retenida por el material. Otro hecho que puede observarse, es el incremento de peso observado en la muestra lixiviada en agua ultrapura que puede justificarse por la posible presencia de Ce^{3+} y su oxidación a Ce^{4+} . A pesar de no haberse podido identificar estos estados de oxidación, parece razonable pensar que el entorno anódico y un pH por debajo de 7 del ensayo hayan podido inducir la reducción parcial del Ce^{4+} a Ce^{3+} en el CeO_2 durante la lixiviación; esto justificaría la mayor concentración de Ce en solución encontrada para el CeO_2 polvo en este medio, ya que el Ce^{3+} es más soluble que el Ce^{4+} .

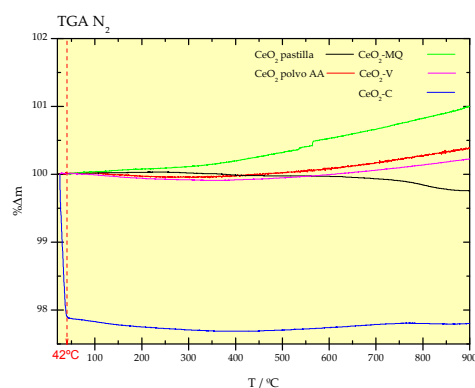


Figura 3-84 Curvas TGA del CeO_2 realizada a 10 °C/min en atmósfera de N_2 .

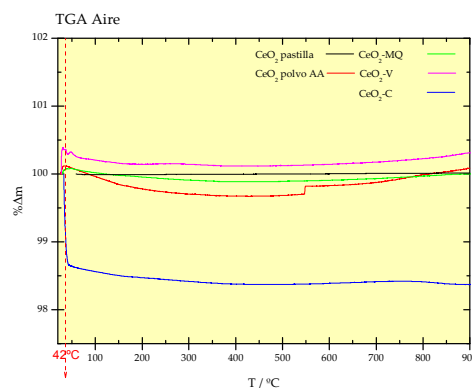


Figura 3-85 Curvas TGA del CeO_2 realizada a 10 °C/min en atmósfera de aire sintético.

En el caso de los análisis calorimétricos de las muestras pre y post-lixiviadas, los resultados se muestran en la Figura 3-86 y la Figura 3-87. El estudio comparativo de los mismos no muestra evidencia alguna de transformación o formación de fases secundarias.

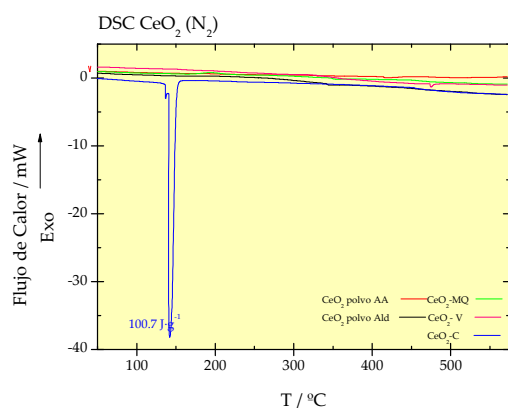


Figura 3-86 Curvas DSC del CeO₂ realizada a 10 °C/min en atmósfera de N₂.

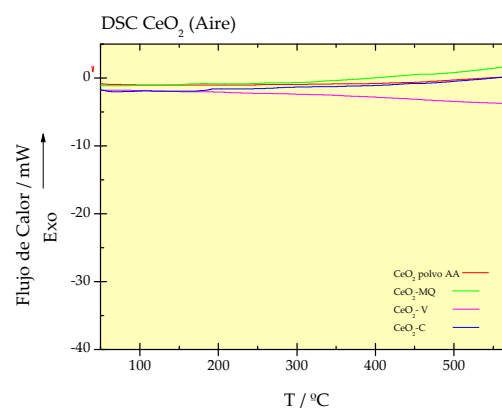


Figura 3-87 Curvas DSC del CeO₂ realizada a 10 °C/min en atmósfera de Aire.

Mediante DRX de los sólidos resultantes de la caracterización previa por termogravimetría, se pretende determinar si se ha producido algún cambio de fase en. En la Figura 3-88 y la Figura 3-89 se recopilan los difractogramas de las muestras anteriormente comentadas (Figura 3-84 y Figura 3-85). Del estudio comparativo de todos los difractogramas representados se concluye que no existe evidencia científica alguna de la formación de una fase secundaria en la superficie del material. En todos los casos se identificó CeO₂ puro.

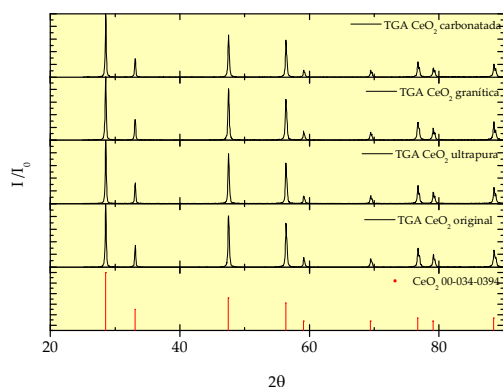


Figura 3-88 Análisis XRD de las muestras tratadas mediante TGA del CeO₂ realizada a 10 °C/min en atmósfera de N₂.

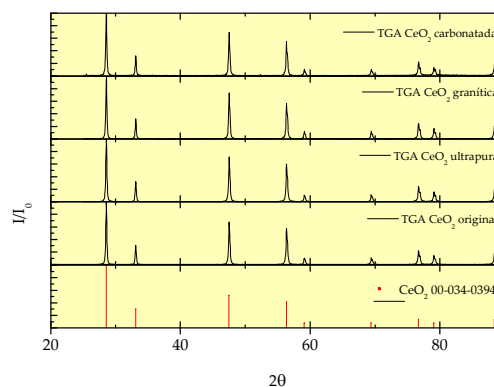


Figura 3-89 Análisis XRD de las muestras tratadas mediante TGA del CeO₂ realizada a 10 °C/min en atmósfera de aire sintético.

ThO₂

Siguiendo la misma metodología que en el caso del CeO₂ y con el mismo objetivo, determinar la posible formación de alguna fase secundaria o producto de alteración en la superficie del material lixiviado, se procedió al análisis de las muestras previamente lixiviadas. En el estudio gravimétrico del ThO₂, las curvas obtenidas se recopilan en la Figura 3-90 (en N₂) y Figura 3-91 (en aire sintético).

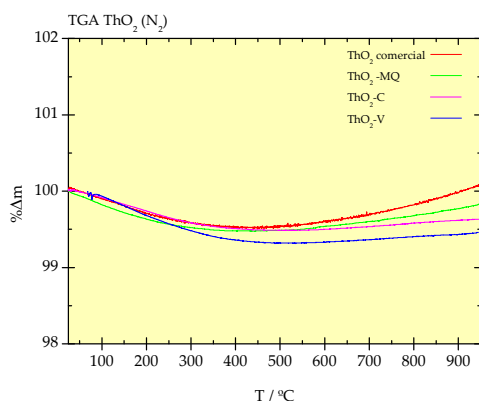


Figura 3-90 Curvas TGA del ThO₂ realizada a 10 °C/min en atmósfera de N₂.

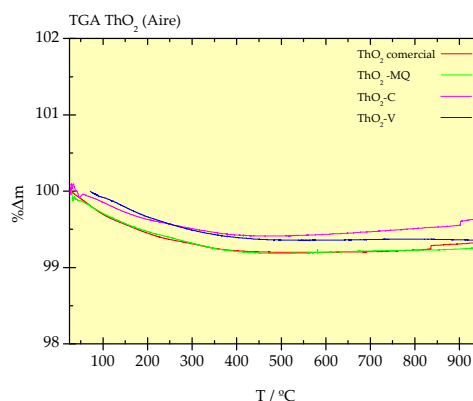


Figura 3-91 Curvas TGA del ThO₂ realizada a 10 °C/min en atmósfera de aire.

Las distintas curvas obtenidas por TGA muestran que, como consecuencia del tratamiento térmico, se produce una pérdida inicial de masa, que puede explicarse considerando una capa superficial amorfa sobre el óxido cristalino que, con la temperatura, sufra la pérdida del agua de hidratación, siendo el resto del comportamiento muy similar.

Los análisis calorimétricos de estas muestras representados en la Figura 3-92 (en atmósfera de N₂) y Figura 3-93 (en aire) confirman lo observado en los termogramas, es decir, no se detecta cambio estructural.

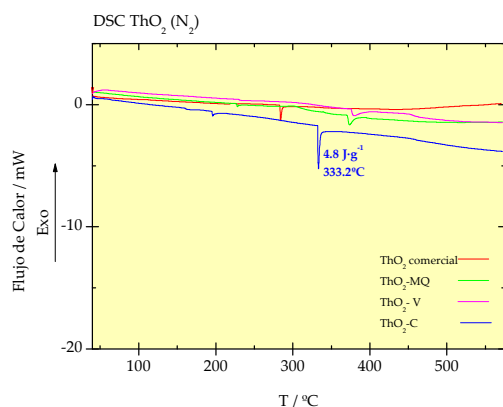


Figura 3-92 Curvas DSC del ThO₂ realizada a 10 °C/min en atmósfera de N₂.

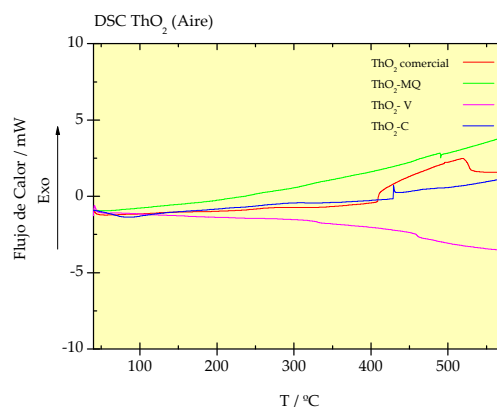


Figura 3-93 Curvas DSC del ThO₂ realizada a 10 °C/min en atmósfera de aire.

En la Figura 3-94 y la Figura 3-95 se presentan, de manera conjunta y en función del tipo de análisis termogravimétrico, los resultados de las muestras de ThO₂ lixiviadas. El análisis comparativo muestra que, al igual que ocurría para el CeO₂, esta técnica no manifiesta la formación de fases secundarias en la superficie del sólido lixiviado.

Sin olvidar los límites de resolución del equipo de DRX y teniendo en cuenta la resolución de la termogravimetría y de la calorimetría, se puede concluir que, durante el proceso de lixiviación y para los tiempos de ensayo que se presentan en esta memoria de

investigación, en la superficie de la matriz de ThO_2 no se produce la precipitación de fase secundaria.

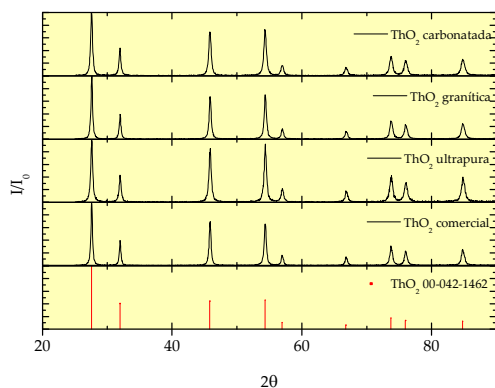


Figura 3-94 Análisis XRD de las muestras tratadas mediante TGA del ThO_2 realizada a 10 °C/min en atmósfera de N_2 .

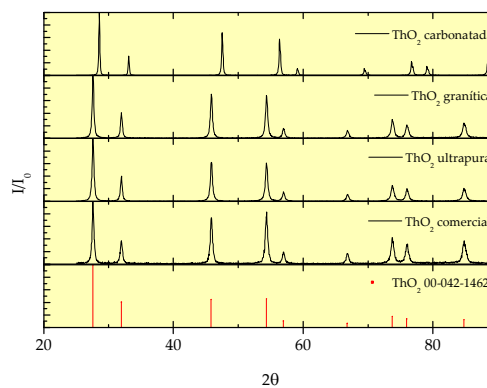


Figura 3-95 Análisis XRD de las muestras tratadas mediante TGA del ThO_2 realizada a 10 °C/min en atmósfera de aire.

3.3.2 Ensayos de lixiviación de combustible

3.3.2.1 Resultados de lixiviación

En la Figura 3-96, Figura 3-97 y Figura 3-98 se representa la evolución de la concentración de Th en solución para las muestras de ThO_2 dopadas con un 9% y un 30 % de PuO_2 , en los tres medios objeto de estudio, a distintos valores de pH y fuerza iónica (I). Los resultados de concentración medida en agua ultrapura se muestran en la Figura 3-96. Se observa que la concentración de Th en solución va aumentando con el tiempo hasta que, después de 420 días, alcanza un valor de $(3-9) \cdot 10^{-10}$ M. Este hecho indica que la cantidad de Th solubilizado se encuentra entre los límites de solubilidad de la fase cristalina y la fase hidratada amorfa. En las muestras que contienen un 30 % de Pu, la concentración de Th en disolución es mayor que los óxidos dopados con un 9% de Pu. La concentración de Th en disolución final para ambos ensayos alcanza el mismo valor, lo que demuestra que el sistema ha alcanzado el estado estacionario. En ambos casos el valor final de concentración de Th en solución coincide con los observados en el ThO_2 puro (polvo) en las mismas condiciones (Figura 3-57), en torno a 10^{-10} M.

Los resultados de lixiviación de Th/Pu MOX dopado con un 9 y un 30 % de Pu frente al tiempo en agua mineral natural (Figura 3-97) muestran que, el comportamiento del Th en la fase ThO_2 (30% de Pu) es el que cabría esperar según se desprende de los valores de solubilidad del ThO_2 puro. Sin embargo, el perfil de concentración de Th disuelto en el caso del ThO_2 (9% de Pu) se mantiene constante durante todo el proceso. Esto podría ser debido a la presencia, en este tipo de aguas subterráneas, de especies complejantes o ligandos aniónicos que participarían en el proceso de disolución contribuyendo a la formación de

coloides o nuevas fases. En la tabla 2-14 aparecen las especies más probables en este tipo de sistemas, tanto en solución como en fases precipitadas.

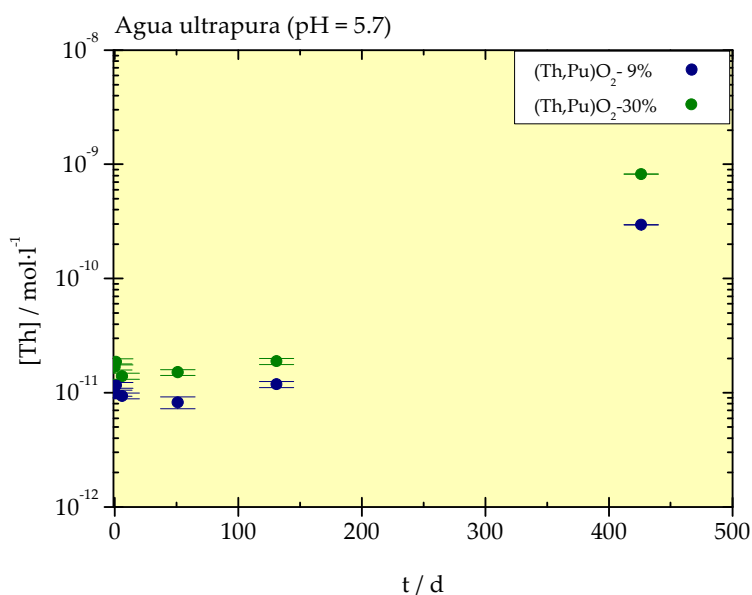


Figura 3-96 Evolución de la concentración de Th en solución medida en medio agua ultrapura para los materiales ensayados ThO₂ dopado con un 9% y un 30 % de PuO₂.

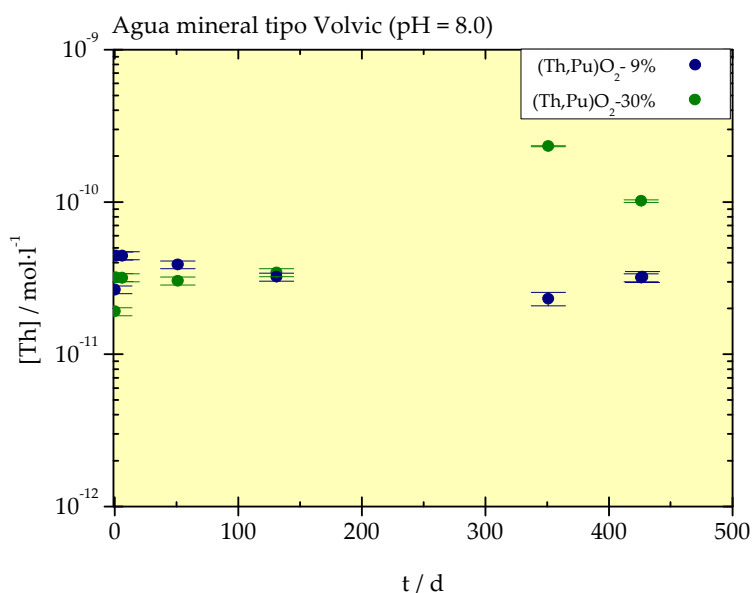


Figura 3-97 Evolución de la concentración de Th en solución medida en agua subterránea mineral natural tipo Volvic para los materiales ensayados ThO₂ dopado con un 9% y un 30 % de PuO₂.

En la Figura 3-98 se muestran los resultados de la evolución de la concentración de Th en agua carbonatada obtenidos en los ensayos de lixiviación de la muestras de ThO₂ dopado con un 9 % y un 30 % de PuO₂. Al igual que en los dos medios anteriores, cuando se

estudia la evolución del Th en disolución se observa un rápido incremento de la concentración inicial (casi instantáneo) seguido de una tendencia asintótica creciente. Dicho comportamiento es independiente del medio o de la cantidad de Pu presente en el sistema; más bien se relaciona con la alteración superficial inicial de la pastilla, la presencia de defectos superficiales y/o grietas, y con la tendencia de los materiales a alcanzar el equilibrio con el medio circundante.

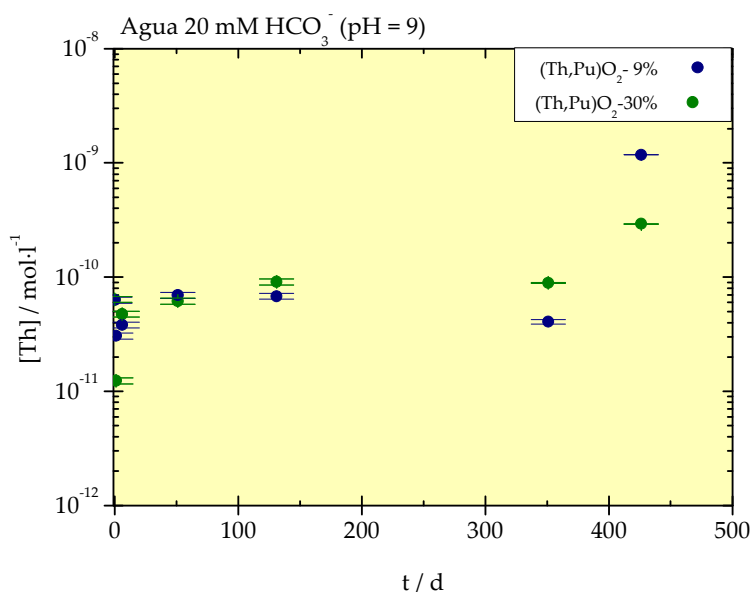


Figura 3-98 Evolución de la concentración de Th en solución medida en agua 20 mM NaHCO_3 + 10 mM NaCl para los materiales ensayados: ThO_2 dopado con un 9% y un 30 % de PuO_2 .

El paso siguiente fue calcular la concentración normalizada (N_L) y la tasa de disolución (R_L) del Th en cada uno de los lixiviantes. De la Figura 3-99 a la Figura 3-104 aparecen representados los valores obtenidos para cada uno de los medios. El perfil de la $R_L(\text{Th})$ es similar en todos los casos, mostrando dos etapas, una primera en la que la velocidad disminuye bruscamente y que se asocia a un control cinético, seguida de un equilibrio con control termodinámico.

Suponiendo que el sistema haya alcanzado el equilibrio termodinámico, para cada uno de los medios, la $R_L(\text{Th})$ final calculada se ha encontrado entre 10^{-9} - $10^{-8} \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, siendo mayores en el caso de materiales dopados que en el ThO_2 puro, cuyos resultados se comentaron en el apartado 3.3.1

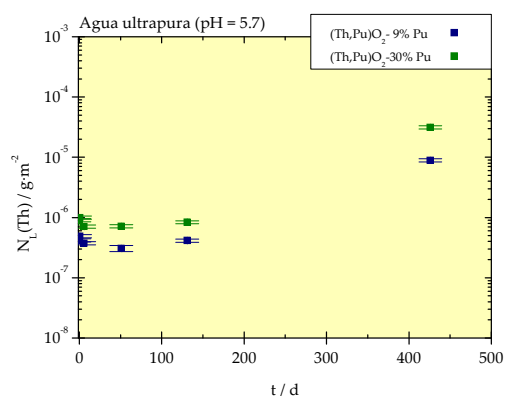


Figura 3-99 Evolución de la concentración de Th normalizada en agua ultrapura para los materiales ThO_2 dopado con un 9% y un 30 % de PuO_2 .

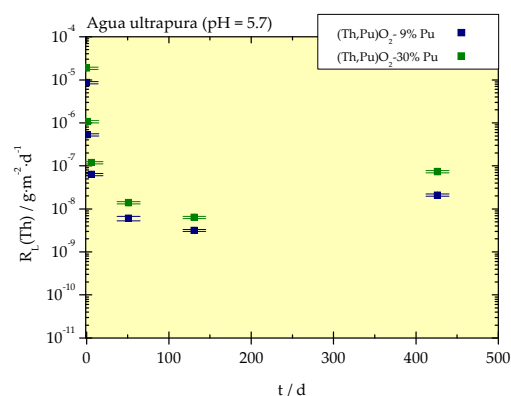


Figura 3-100 Evolución de la velocidad de disolución de Th en agua ultrapura para los materiales ThO_2 dopado con un 9% y un 30 % de PuO_2 .

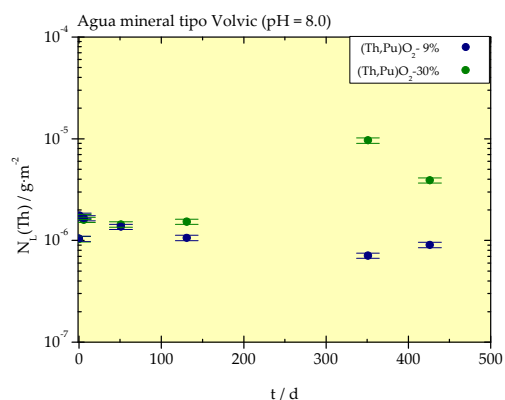


Figura 3-101 Evolución de la concentración de Th normalizada en agua mineral natural para los materiales ThO_2 dopado con un 9% y un 30 % de PuO_2 .

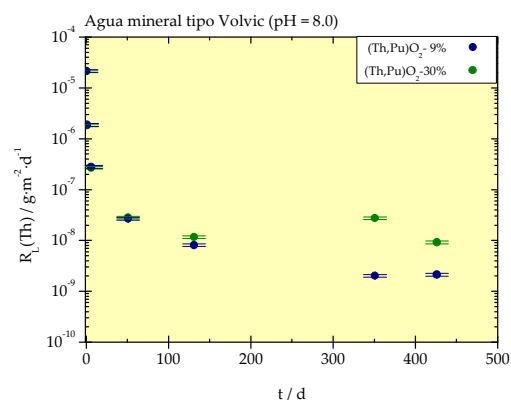


Figura 3-102 Evolución de la velocidad de disolución de Th en agua mineral natural para los materiales ThO_2 dopado con un 9% y un 30 % de PuO_2 .

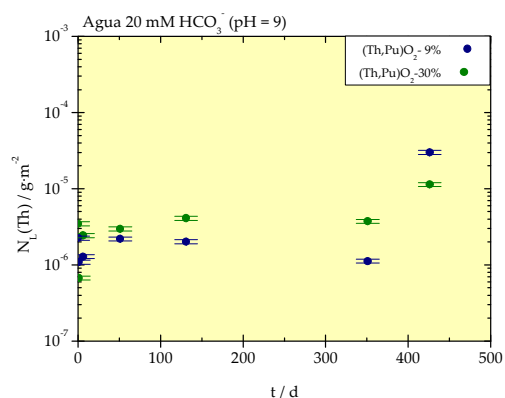


Figura 3-103 Evolución de la concentración normalizada de Th en agua carbonatada para los materiales ThO_2 dopado con un 9% y un 30 % de PuO_2 .

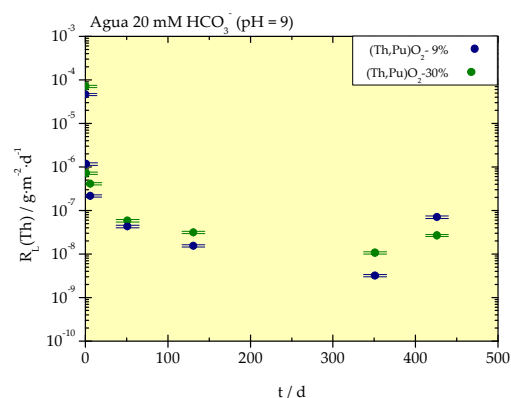


Figura 3-104 Evolución de la velocidad de disolución de Th en agua carbonatada para los materiales ThO_2 dopado con un 9% y un 30 % de PuO_2 .

En lo referente a la concentración de Pu (Figura 3-103), ésta va aumentando con el tiempo de ensayo. También se observa cómo la cantidad de Pu disuelta es superior a medida que se incrementa el contenido de Pu en la fase sólida, alcanzándose, en algunos casos, valores de concentración de Pu superiores a 10^{-8} - 10^{-9} M. Este valor de concentración de Pu en solución es considerado en la literatura como el inicio de la formación de coloides [154] según la reacción $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am}) \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_4(\text{col})$ similar a la del Th [177, 178, 268, 269].

En la Figura 3-106 se muestra la evolución de la concentración de Pu total en agua granítica natural, no observándose una diferencia apreciable con respecto a los experimentos en agua ultrapura. La concentración final de Pu es superior en el caso del material puro, seguido de la muestra con un 30% de PuO_2 y finalmente el menor valor se observa para la muestra con un contenido en PuO_2 del 9%. Estos resultados parecen indicar que se está produciendo una disolución congruente del Pu con la matriz y, si bien la concentración de Th en solución se mantiene prácticamente constante, la existencia de un equilibrio químico entre la fase ThO_2 y el sistema (es decir, proceso de disolución y precipitación) produce un incremento de los elementos minoritarios existentes en dicho material.

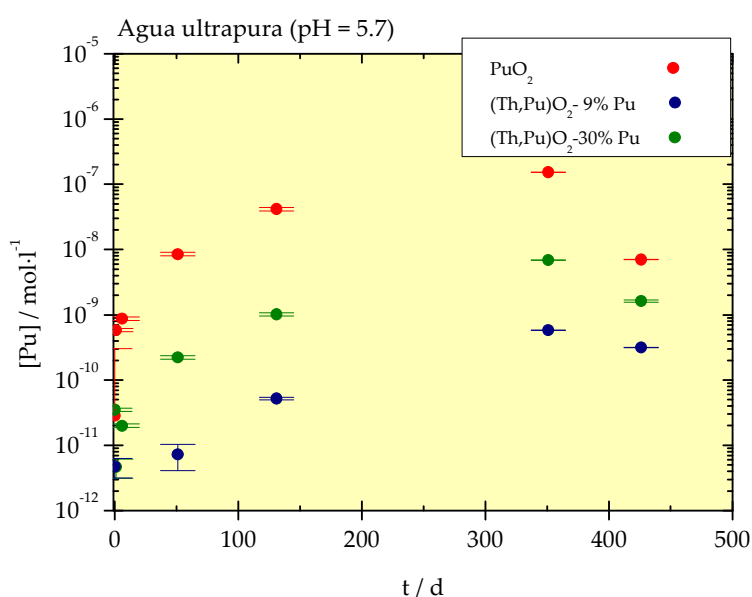


Figura 3-105 Evolución de la concentración de Pu en medio agua ultrapura para los materiales ThO_2 dopado con un 9% y un 30 % de PuO_2 .

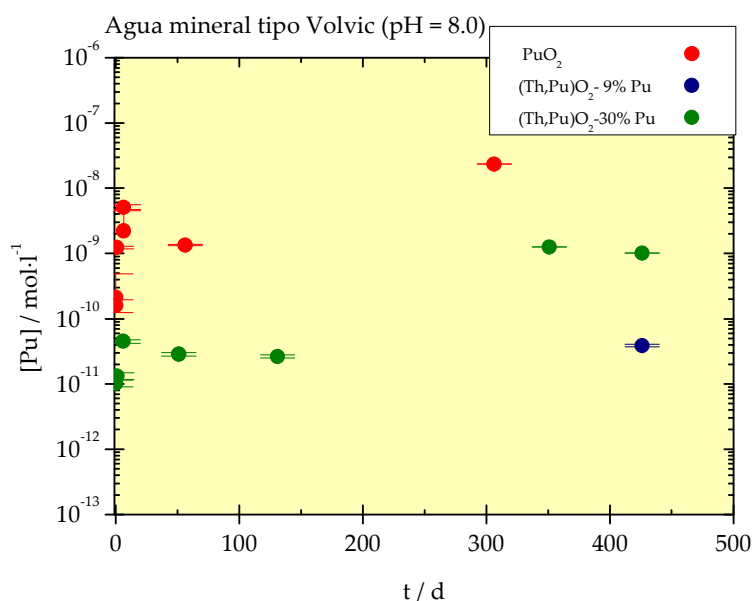


Figura 3-106 Evolución de la concentración de Pu en agua granítica natural para los materiales ThO₂ dopado con un 9% y un 30 % de PuO₂.

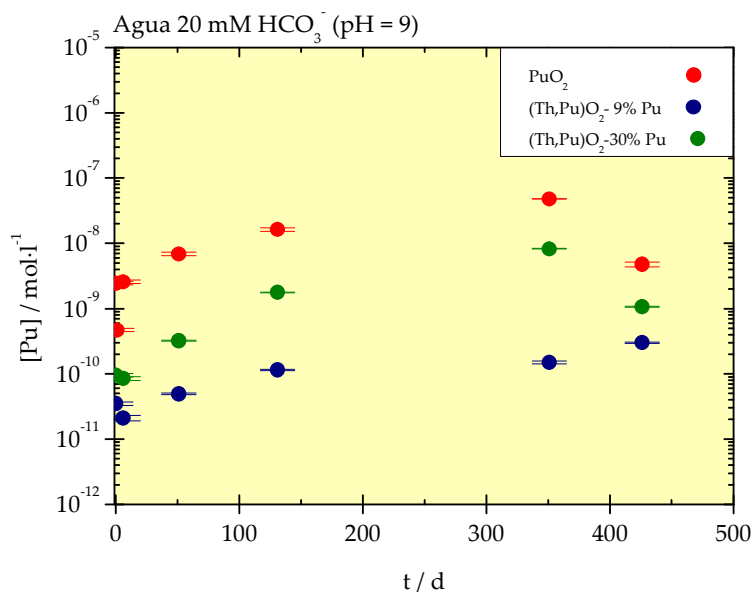


Figura 3-107 Evolución de la concentración de Pu en 20 mM NaHCO₃ + 10 mM NaCl para los materiales ThO₂ dopado con un 9% y un 30 % de PuO₂.

En los experimentos de lixiviación con material dopado presentados en este documento de investigación, apenas se observan diferencias de concentración en medio carbonatado. El perfil de concentración es muy similar al encontrado en agua ultrapura. Este resultado conduce a pensar que el sistema alcanza rápidamente el equilibrio en las condiciones de ensayo (volumen de lixiviante), o bien que las condiciones redox del sistema

ralentizan la formación de especies solubles en la superficie del material (previamente lavado).

Siguiendo la misma sistemática que en los casos anteriores, de la Figura 3-108 a la Figura 3-113 se muestran tanto la evolución de la concentración de Pu normalizada como la velocidad de lixiviación calculadas. El comportamiento observado para el Pu en los ensayos de lixiviación, con independencia de la cantidad de dopante Pu en el sólido, es similar a lo discutido con anterioridad; es decir, se observa un aumento de la concentración en disolución instantánea con una velocidad de disolución que disminuye y que está íntimamente ligada a la disolución del Th. Este comportamiento ratifica lo expuesto con anterioridad y fundamenta la idea de que en función de las condiciones ambientales consideradas (potencial redox, pH, fuerza iónica, composición química del lixivante, temperatura, etc.) se producirá una disolución congruente del Pu con la matriz, lo que básicamente significa que estará controlada por el equilibrio del ThO_2 con el lixivante.

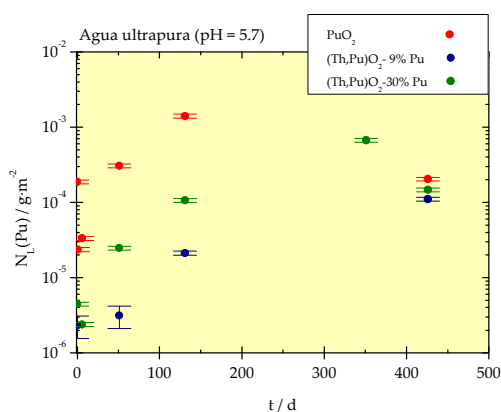


Figura 3-108 Evolución de la concentración de Pu normalizada en medio agua ultrapura para los materiales ThO_2 dopado con un 9% y un 30 % de PuO_2 .

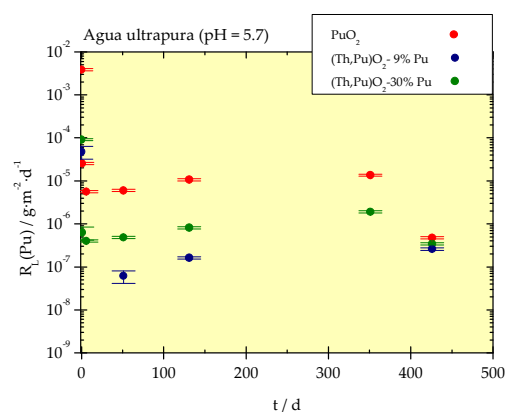


Figura 3-109 Evolución de la velocidad de disolución de Pu en medio agua ultrapura para los materiales ThO_2 dopado con un 9% y un 30 % de PuO_2 .

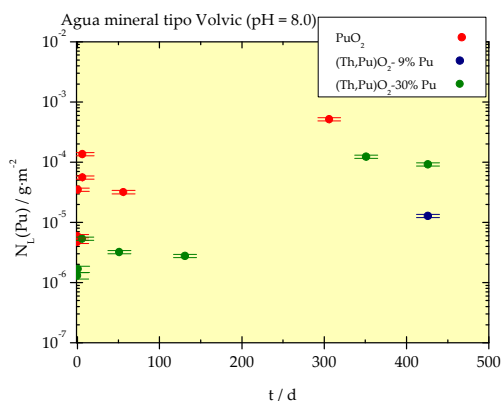


Figura 3-110 Evolución de la concentración de Pu normalizada en agua mineral natural para los materiales ThO_2 dopado con un 9% y un 30 % de PuO_2 .

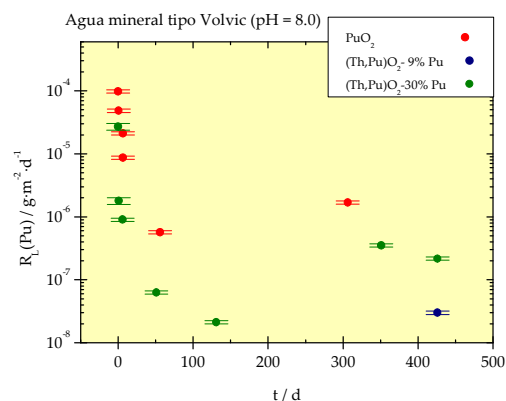


Figura 3-111 Evolución de la velocidad de disolución de Pu en agua mineral natural para los materiales ThO_2 dopado con un 9% y un 30 % de PuO_2 .

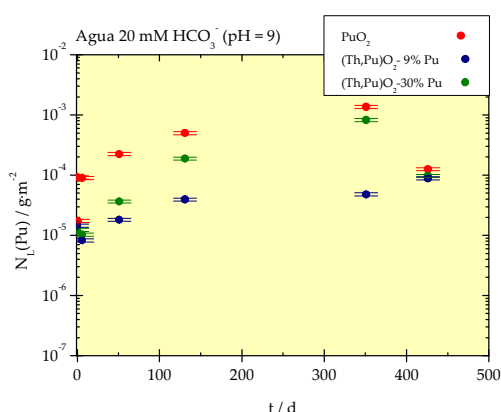


Figura 3-112 Evolución de la concentración normalizada de Pu en agua carbonatada para los materiales ThO_2 dopado con un 9% y un 30 % de PuO_2 .

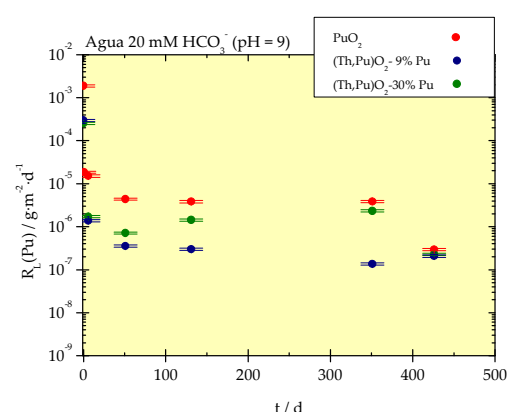


Figura 3-113 Evolución de la velocidad de disolución de Pu en agua carbonatada para los materiales ThO_2 dopado con un 9% y un 30 % de PuO_2 .

La última batería de experimentos de lixiviación se realizó con pastillas de Th/Pu MOX (3%Pu) irradiado (incluida la vaina) en los mismos medios que en los casos anteriores y cuyos resultados se analizan a continuación. En primer lugar se muestra, en la Figura 3-114, la evolución de la concentración de Th en los tres sistemas utilizados. Como se puede observar, en todos los casos se produce una disolución inicial muy rápida, seguida de un crecimiento asintótico hasta alcanzarse el estado estacionario. Si se comparan los resultados de concentración de Th al final de cada ensayo en el caso del Th/3%Pu MOX irradiado con los obtenidos en el caso de Th/9%Pu MOX y Th/30%Pu MOX, no se observan evidencias con respecto a la influencia de la presencia de campos de irradiación en los valores de concentración en Th en disolución.

El análisis de la evolución de la concentración de Pu en los ensayos de lixiviación con material irradiado se representa en la Figura 3-115 para cada entorno acuoso. Es necesario indicar que la concentración de Pu, medida por ICP-MS y, en función de los patrones disponibles para la calibración isotópica, se ha representado en este caso como la suma de los isótopos 239, 240 y 241. La contribución del isótopo 238 se ha descartado por interferencia con el ^{238}U mientras que, en el caso de la masa 241, la interferencia del ^{241}Am es prácticamente despreciable (inferior al 7%).

El valor final de concentración de Pu (Figura 3-115) tan solo muestra una diferencia de un orden de magnitud entre el medio con mayor contenido en carbonatos y el medio ultrapuro, lo que se confirma si se observan las especies acuosas más probables mostradas en la Tabla 2-XIV del apartado 2.4.1. Los valores de concentración obtenidos son compatibles con un control por solubilidad de la fase $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ encontrado fundamentalmente en la superficie del sólido [269, 270], aunque en todos los casos, los valores empíricos encontrados se mantuvieron por debajo de la línea de solubilidad de dicha fase (línea roja punteada de la Figura 3-115). Otra observación encontrada con respecto a la [Pu] es que ésta es función del pH pero independiente de la fuerza iónica del sistema. Este hecho es consistente con lo descrito en apartados anteriores, justificado a través de una disolución congruente de la matriz, es decir, la concentración de Pu en el medio estará ligada a la cantidad de material base, en este caso Th, que se haya alterado.

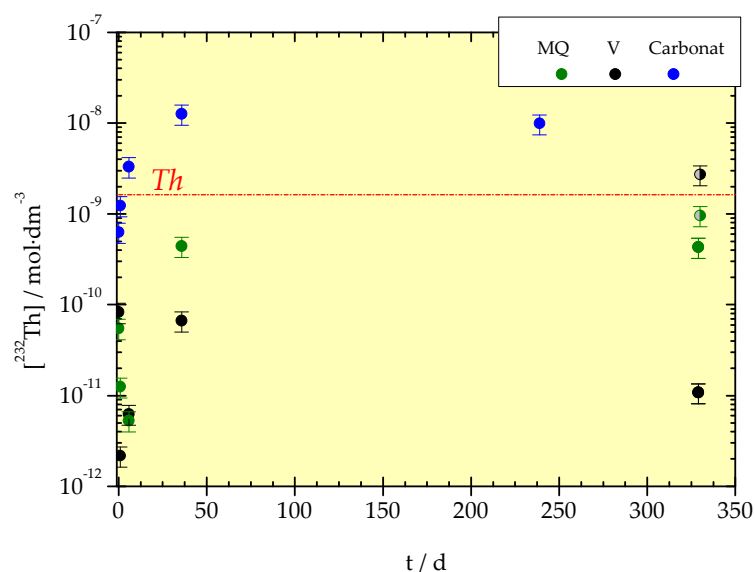


Figura 3-114 Evolución de la concentración de Th para el sólido Th/Pu MOX con un 3% de PuO_2 e irradiado ensayado en los tres lixiviantes (agua ultrapura, granítica natural y agua carbonatada).

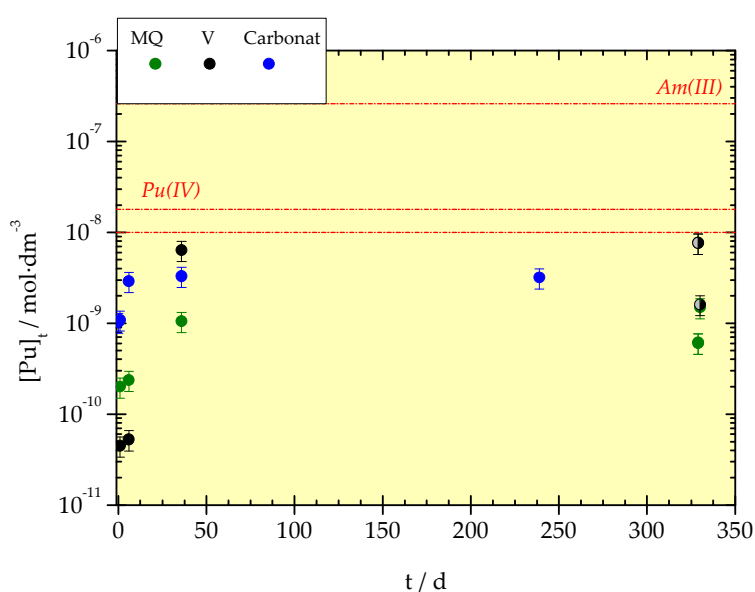


Figura 3-115 Concentración de Pu total liberada al medio para el sólido Th/Pu MOX con un 3% de PuO_2 e irradiado ensayado en los tres lixiviantes (agua ultrapura, granítica natural y agua carbonatada).

La metodología empleada permite también analizar la existencia de otros elementos en disolución como consecuencia del proceso de lixiviación; estos elementos se encontraban presentes en la matriz de $(\text{Th},\text{Pu})\text{O}_2$ -3% irradiada. En primer lugar se analiza si, como consecuencia del quemado, se produce una lixiviación mayor o menor de cada uno de los

isótopos de Pu; a saber, ^{238}Pu (Figura 3-116), ^{239}Pu (Figura 3-117), ^{240}Pu (Figura 3-118) y ^{241}Pu (Figura 3-119). De los resultados obtenidos se deduce que no existen diferencias entre los valores en disolución obtenidos para cada uno de ellos.

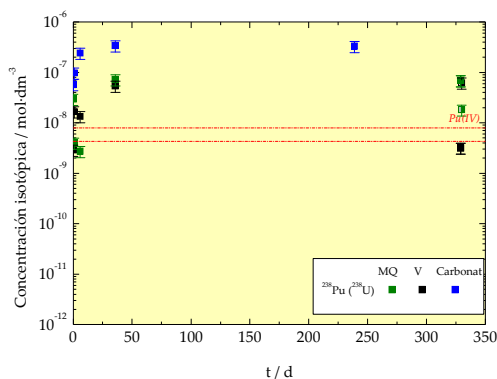


Figura 3-116 Concentración del isótopo 238 (con un 3 % de Pu frente al U) total liberada al medio en función del agente lixiviante.

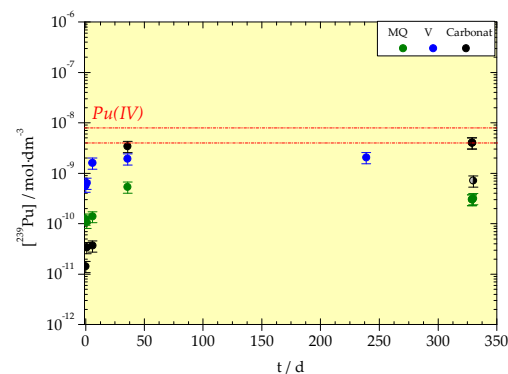


Figura 3-117 Concentración de ^{239}Pu total liberada al medio en función del agente lixiviante.

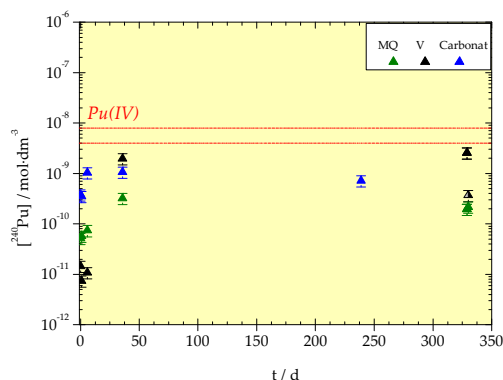


Figura 3-118 Concentración de ^{240}Pu total liberada al medio en función del agente lixiviante.

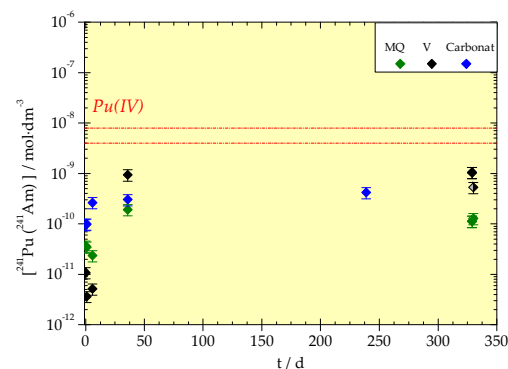


Figura 3-119 Concentración de ^{241}Pu total liberada al medio en función del agente lixiviante.

En el caso de los isótopos de U lixiviados y medidos (Figura 3-120 a Figura 3-124), al igual que en el Pu, muestran un comportamiento de disolución congruente con la matriz, es decir, se van lixiviando a medida que se produce el proceso de alteración de la matriz. Finalmente se estudia la evolución de la concentración de ^{237}Np (Figura 3-125). Si bien este elemento presenta una mayor solubilidad que los anteriores (Th, U y Pu), en todos los casos la tendencia es similar a lo largo del experimento, alcanzándose en la última etapa un estado estacionario.

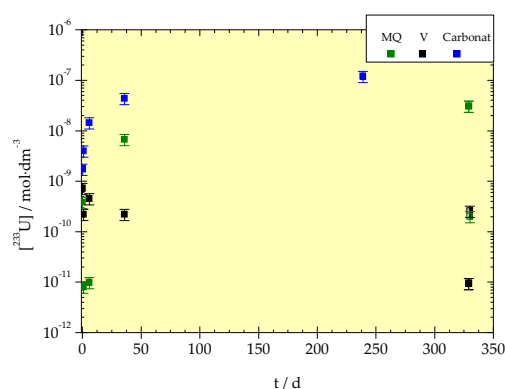


Figura 3-120 Concentración del isótopo con masa 233 liberada al medio en función del agente lixiviante.

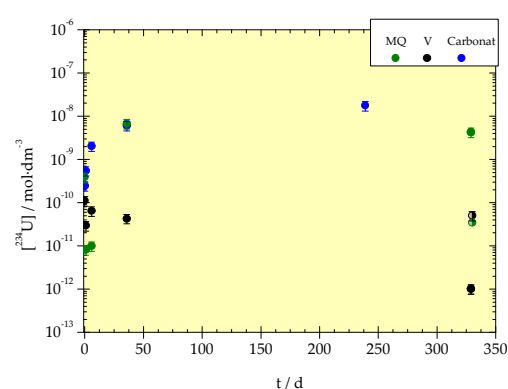


Figura 3-121 Concentración del isótopo 234 (fundamentalmente U) liberada al medio en función del agente lixiviante.

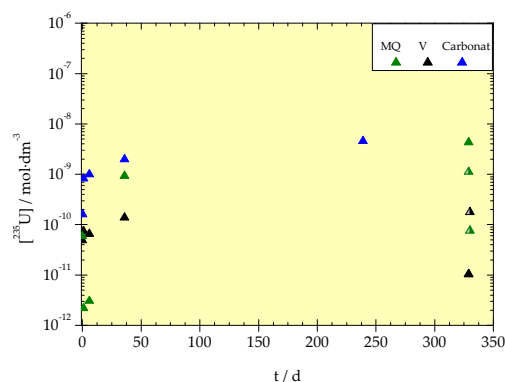


Figura 3-122 Concentración del isótopo 235U liberada al medio en función del agente lixiviante.

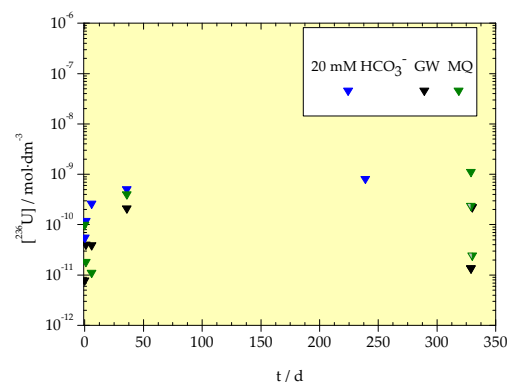


Figura 3-123 Concentración del isótopo 236U liberada al medio en función del agente lixiviante.

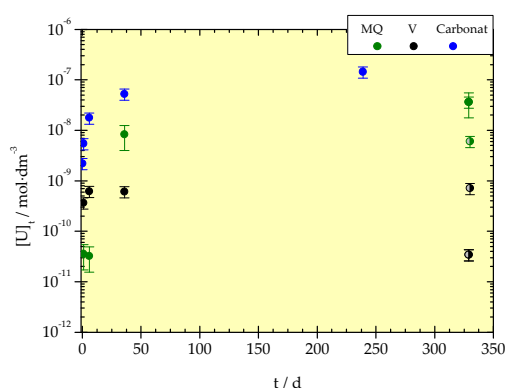


Figura 3-124 Concentración de U total liberada al medio en función del agente lixiviante.

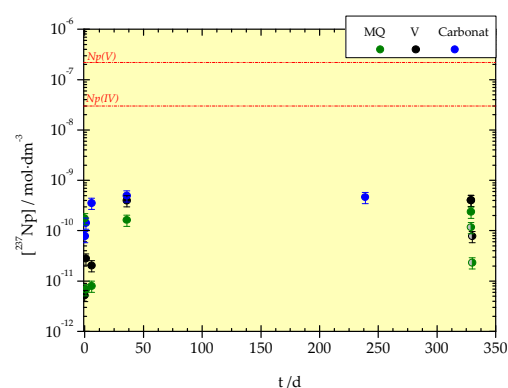


Figura 3-125 Concentración de 237Np total liberada al medio en función del agente lixiviante.

A partir de los resultados de concentración expuestos (Figura 3-114 a Figura 3-125) se han calculado tanto la concentración normalizada (con respecto a la fracción de masa de

cada elemento en el sólido obtenida a través del inventario) como la tasa de liberación en función del medio (Figura 3-126 a la Figura 3-131). Ambos parámetros demuestran que, en el caso de la matriz inerte de ThO_2 , durante el proceso de lixiviación se produce una disolución simultánea (congruente) de los componentes disueltos en la matriz en solución sólida.

Además, es importante resaltar que, con independencia del medio y del elemento minoritario considerado, su evolución es muy similar.

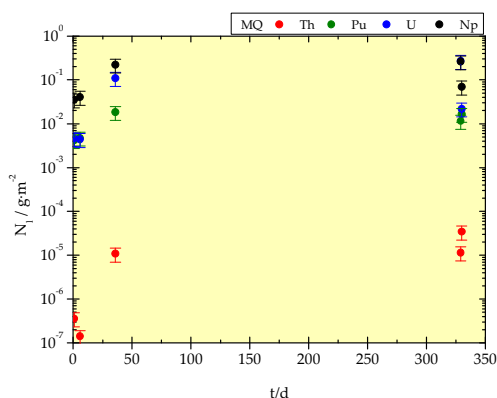


Figura 3-126 Evolución de la concentración del Th, Pu, y Np normalizadas en agua ultrapura para una pastilla de ThO_2 dopado con un 3% de PuO_2 e irradiada

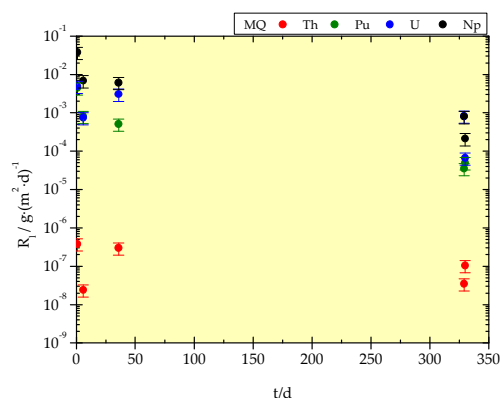


Figura 3-127 Evolución de la tasa de disolución normalizada del Th, Pu, y Np en agua ultrapura para una pastilla de ThO_2 dopado con un 3% de PuO_2 e irradiada

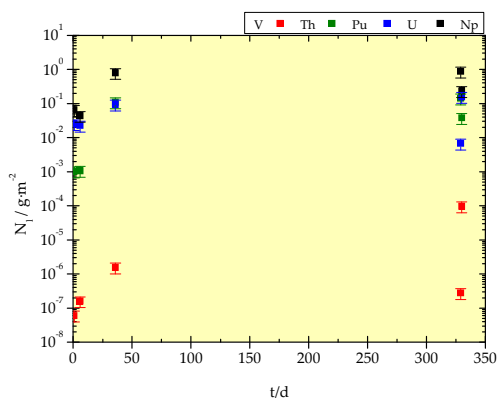


Figura 3-128 Evolución de la concentración del Th, Pu, U y Np normalizadas en agua granítica natural para una pastilla de ThO_2 dopado con un 3% de PuO_2 e irradiada

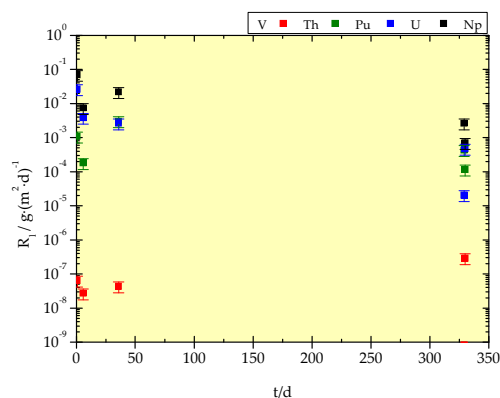


Figura 3-129 Evolución de la tasa de disolución normalizada del Th, Pu, U y Np en agua granítica natural para una pastilla de ThO_2 dopado con un 3% de PuO_2 e irradiada

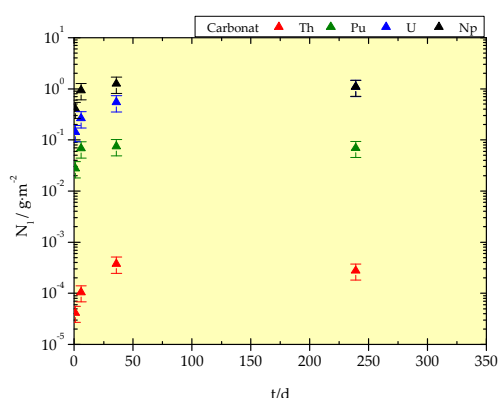


Figura 3-130 Evolución de la concentración normalizada del Th, Pu, U y Np en agua carbonatada para una pastilla de ThO_2 dopado con un 3% de PuO_2 e irradiada

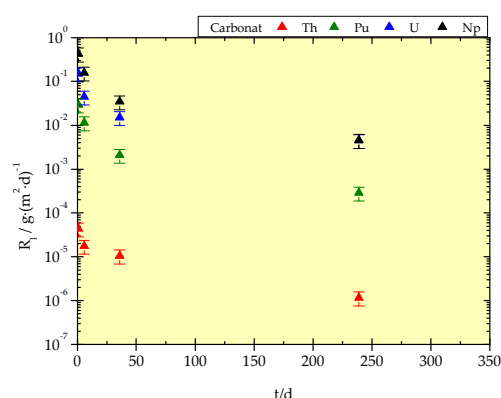


Figura 3-131 Evolución de la tasa de disolución normalizada del Th, Pu, U y Np en agua carbonatada para una pastilla de ThO_2 dopado con un 3% de PuO_2 e irradiada

A modo de resumen, en la Tabla 8-XII del Anexo se recopilan las concentraciones finales obtenidas en cada uno de los experimentos con Th/Pu MOX irradiado y sin irradiar.

3.3.2.2 Fracción de liberación instantánea. FIAP

El agua accesible al área específica así como la fracción de cada componente en la fase sólida, son parámetros fundamentales para el cálculo de la velocidad de lixiviación del CI y, al mismo tiempo, para poder hacer comparables los resultados entre diferentes ensayos de lixiviación. Los datos de disolución de CI se presentan, en muchas ocasiones, como la fracción de los inventarios de radionucleídos en la muestra sólida multicomponente que se libera a la fase acuosa (Fraction of radionuclides Inventories release into the Aqueous Phase, FIAP). Este valor describe la liberación de elementos inestables del combustible, incluidos el GAP y los límites de grano).

En este sentido, no existen apenas datos disponibles en la literatura de Th/Pu MOX, tanto irradiado como sin irradiar. La diferencia fundamental entre ambos tipos de material reside en el ASE, generalmente superior para el caso de las pastillas irradiadas debido a la presencia de grietas originadas por los gradientes térmicos y poros formados en la liberación de elementos volátiles (por ejemplo, algunos PF). Por ello, es necesaria la normalización, en base al valor del ASE, para poder comparar el comportamiento de diferentes materiales. En este trabajo, como ya se ha mencionado, el valor de ASE utilizado fue estimado a través de cálculos geométricos. Los valores de ASE geométrica, subestiman el valor real de la superficie y no considera la rugosidad. Por este motivo, es común emplear un factor de rugosidad que incluya los efectos de porosidad y de formación de grietas. En este caso, se empleó un valor de $\lambda=3$. Se calcularon los valores FIAP teniendo en cuenta el inventario de masa elemental específica en el combustible, obtenido por medio del código ORIGEN (comentado con anterioridad en el capítulo 3.1.4).

En esta sección se discutirán los valores de FIAP calculados en cada una de las condiciones de ensayo para los materiales Th/Pu MOX dopados tanto irradiado como no irradiado.

La Figura 3-132, la Figura 3-133 y la Figura 3-134 recopilan los cálculos de FIAP obtenidos en cada uno de los tres medios sometidos a estudio para el Th/Pu MOX no irradiado. Como puede constatarse, el comportamiento de los materiales es muy similar con independencia del agente lixiviante. Los ensayos han permitido observar que cuanto mayor es el contenido de Pu en la matriz, más rápidamente se produce la alteración del material, hecho posiblemente relacionado con las deformaciones estructurales de la celdilla unidad y la posible existencia de una densidad de poros mayor en el material con un contenido en Pu mayor.

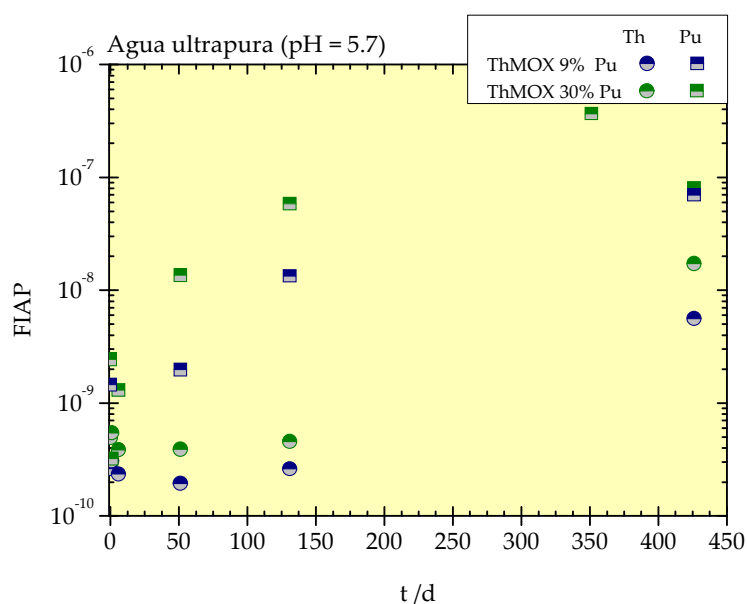


Figura 3-132 Evolución de los valores FIAP del Th y Pu en agua ultrapura para los materiales ensayados ThO_2 dopado con un 9% y un 30 % de PuO_2 .

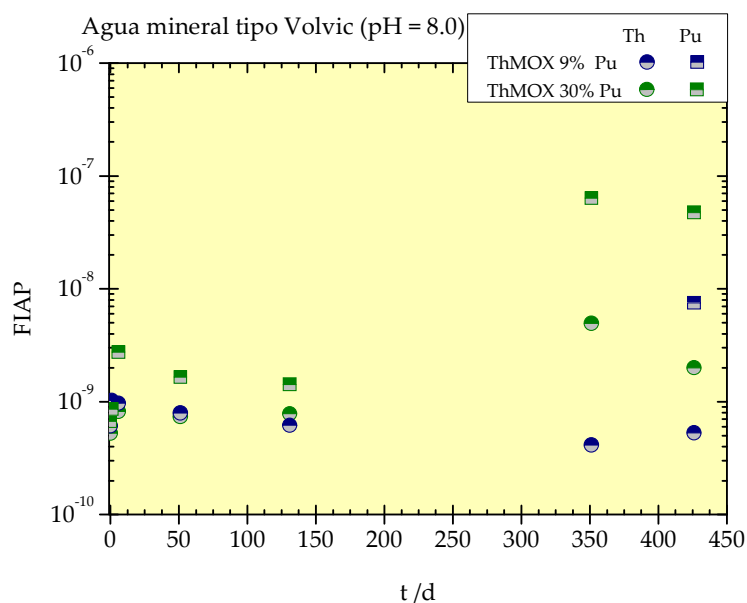


Figura 3-133 Evolución de los valores FIAP del Th y Pu en agua granítica natural para los materiales ensayados ThO_2 dopado con un 9% y un 30 % de PuO_2 .

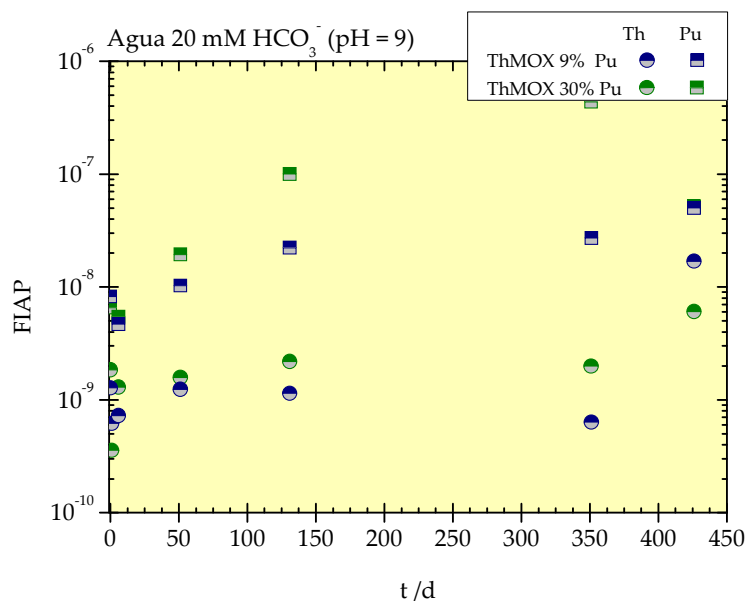


Figura 3-134 Evolución de los valores FIAP del Th y Pu en agua carbonatada para los materiales ensayados ThO_2 dopado con un 9% y un 30 % de PuO_2 .

En la Figura 3-135, Figura 3-136 y Figura 3-137 se recopilan los resultados de FIAP del material Th/Pu MOX-3%Pu irradiado. Éstos se calcularon a partir de los análisis de la concentración para cada uno de los elementos en los lixiviados de agua ultrapura, agua granítica natural y medio carbonatado, respectivamente. Como puede observarse, los valores de FIAP para cada elemento, después de 315 d siguen la misma tendencia con independencia del medio. El valor de FIAP para el Np y Pu es similar en todos los

experimentos. Si se tiene en cuenta la cantidad de cada uno de estos radionucleídos existentes en la matriz, este fenómeno claramente indica que, en ambos casos, la liberación se produce como consecuencia de la alteración de la matriz de ThO_2 , es decir, se produce una liberación congruente con la matriz.

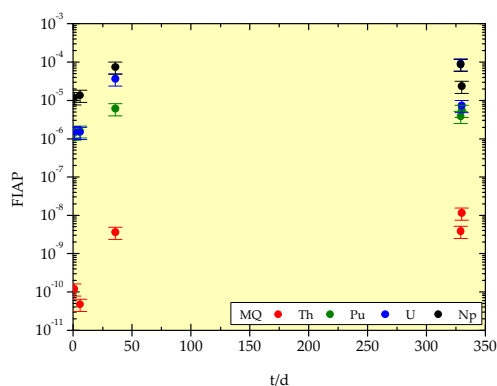


Figura 3-135 Evolución de los valores de FIAP para el Pu, U, Th y Np en la lixiviación de Th/Pu MOX-3%Pu en agua ultrapura

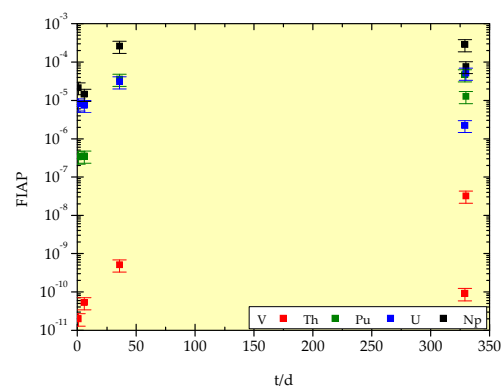


Figura 3-136 Evolución de los valores de FIAP para el Pu, U, Th y Np en la lixiviación de Th/Pu MOX-3%Pu en agua granítica natural

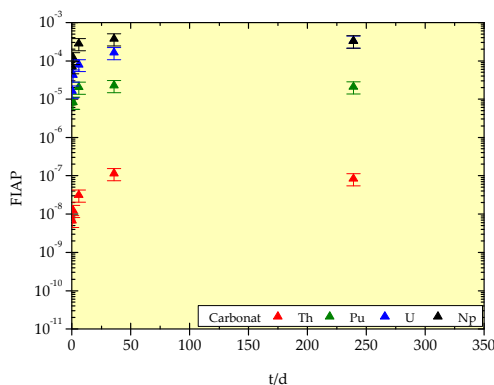


Figura 3-137 Evolución de los valores de FIAP para el Pu, U, Th y Np en la lixiviación de Th/Pu MOX-3%Pu en agua 20 mM HCO_3^- .

3.3.2.3 Caracterización del material sólido post-lixiviado

Se ha realizado la caracterización microestructural tanto por DRX como por SEM de la superficie de algunas de las muestras lixiviadas, con el objetivo de poder comparar el efecto de la disolución.

Los resultados de la caracterización mediante DRX (Figura 3-138) para las fases de Th/Pu MOX dopadas con un 9% y 30% después de ser lixiviadas, manifestó que no se observa formación de fases precipitadas y que se mantuvo la cristalinidad de los materiales en todos los casos.

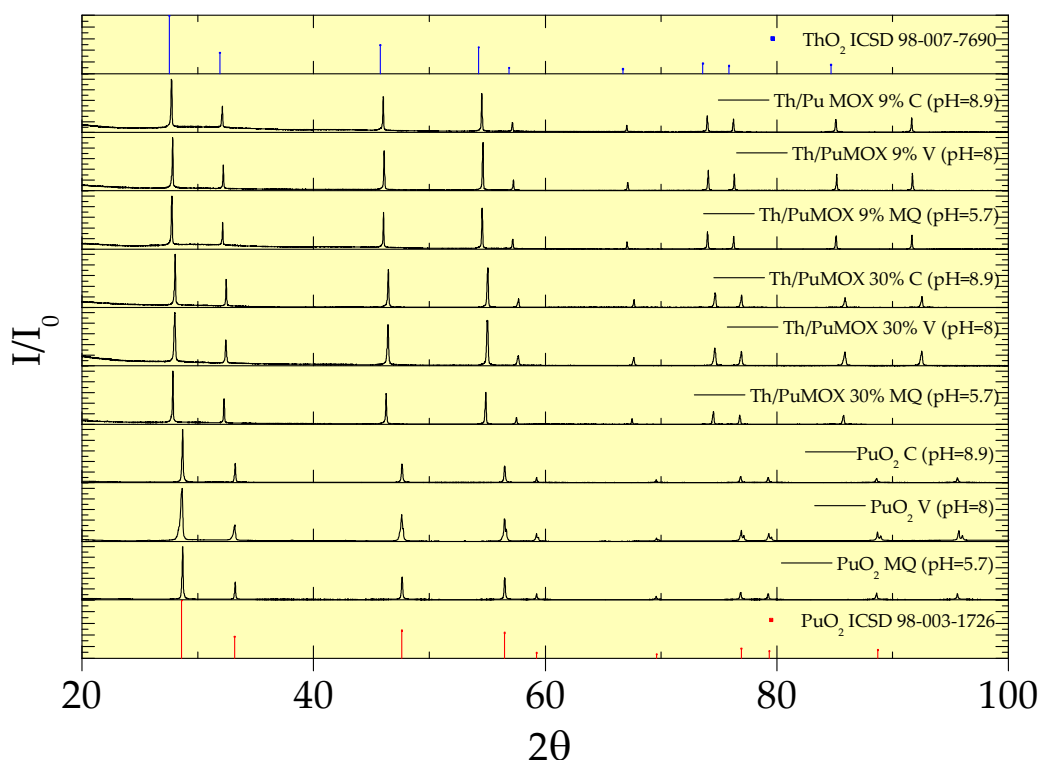


Figura 3-138 Difractogramas de las muestras no irradiadas de PuO_2 , Th/Pu MOX con un dopado del 30% de Pu y Th/Pu MOX con un dopado del 9% de Pu. Cada tipo de pastilla ensayada en tres medios agua ultrapura (MQ, pH= 5.7), granítica natural (V, pH=8) y carbonatada (C, pH=8.9)

En lo referente a la caracterización superficial mediante SEM de los materiales lixiviados, el estudio se realizará de manera comparativa con el material base previamente descrito en el apartado 3.1. Con este análisis se pretenden observar diferencias morfológicas o formación de fases secundarias en la superficie como consecuencia de procesos de precipitación.

Para el caso del PuO_2 , la caracterización post lixiviación del material mediante SEM (Figura 3-139 a Figura 3-142) muestra una superficie con gran cantidad de grietas y deformaciones superficiales, producidas como consecuencia del relativo daño por irradiación, del decaimiento α del ^{239}Pu , por la existencia de una distribución homogénea de porosidad y por la propia disolución de material; todos estos fenómenos ya han sido observados y descritos con anterioridad en la Figura 3-23.

El estudio comparativo del material antes y después de lixiviar en función del medio, no permite revelar la formación de zonas alteradas (por ejemplo, erosión, alteración, aparición de grietas). Únicamente a mayores aumentos se observan finos depósitos blancos sin identificar.

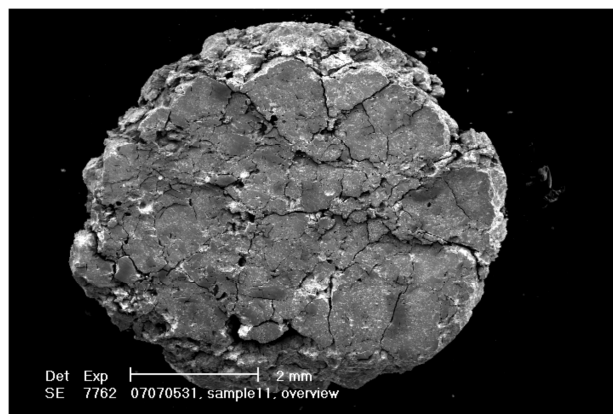


Figura 3-139 Imagen SEM de la muestra de PuO₂ después de ser ensayada en agua ultrapura.

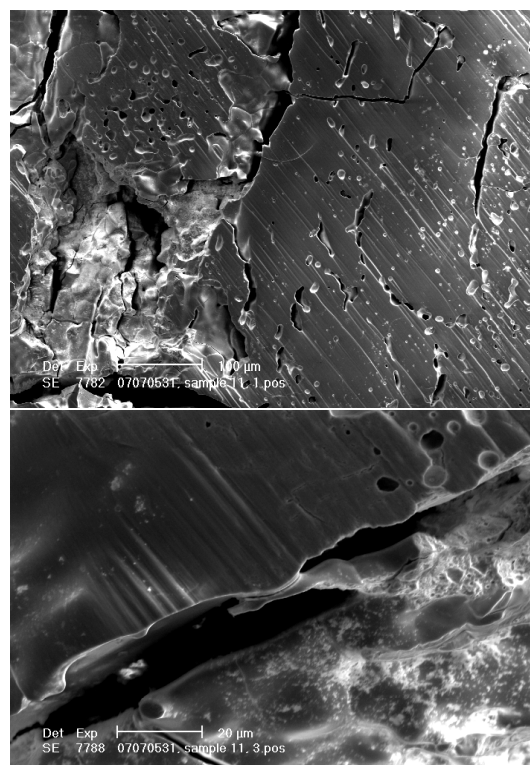


Figura 3-140 Imagen SEM de la muestra de PuO₂ mayores aumentos de la Figura 3-139.

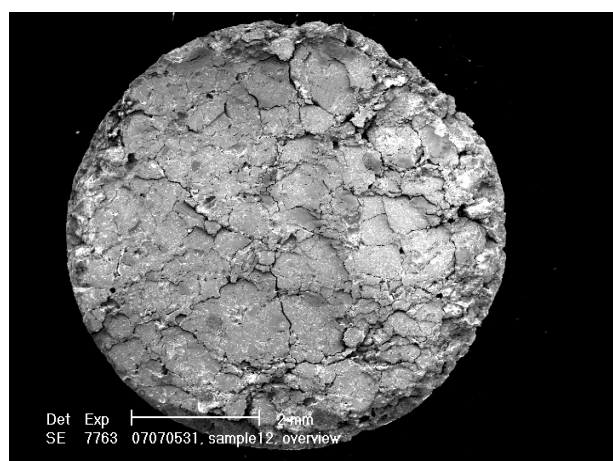


Figura 3-141 Imagen SEM de la muestra de PuO₂ después de ser ensayada en agua 20mM NaHCO₃+10mM NaCl.

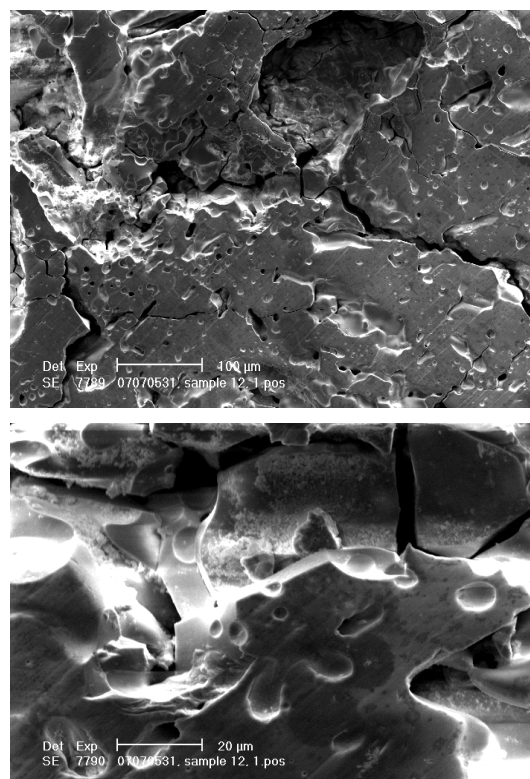


Figura 3-142 Imagen SEM de la muestra de PuO₂ a mayores aumentos de la Figura 3-141.

A continuación se muestra el estudio ceramográfico realizado en las pastillas de $(\text{Th}_{0.7}\text{Pu}_{0.3})\text{O}_2$ sin irradiar, tras la lixiviación y en función del medio (de la Figura 3-143 a la Figura 3-148). Ninguna de las muestras lixiviadas presenta efectos de alteración en la superficie del material o precipitación de fases secundarias en la superficie o en los poros. La morfología superficial es idéntica a la discutida para el material base (Figura 3-25 y Figura 3-26).

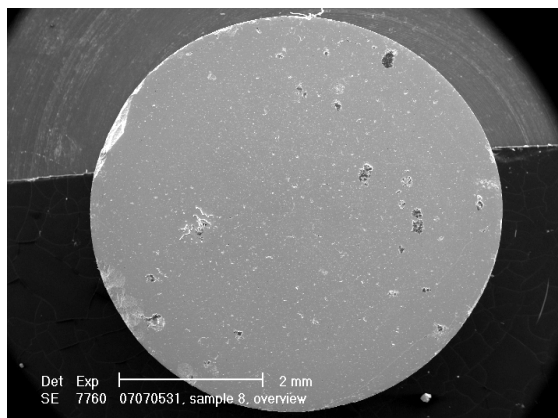


Figura 3-143 Imagen SEM de la muestra Th/Pu MOX $(\text{Th}_{0.7}\text{Pu}_{0.3})\text{O}_2$ sin irradiar después de los ensayos de lixiviación en agua ultrapura.

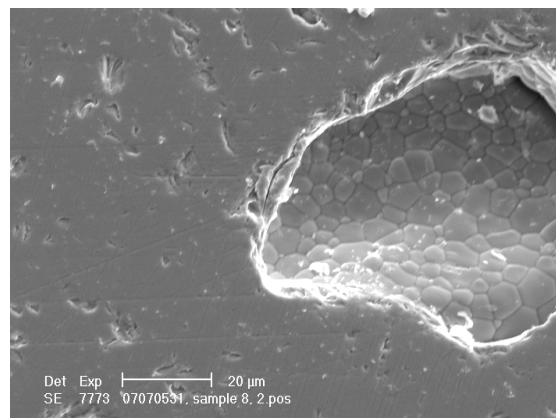


Figura 3-144 Imagen SEM a mayores aumentos de la Figura 3-143.

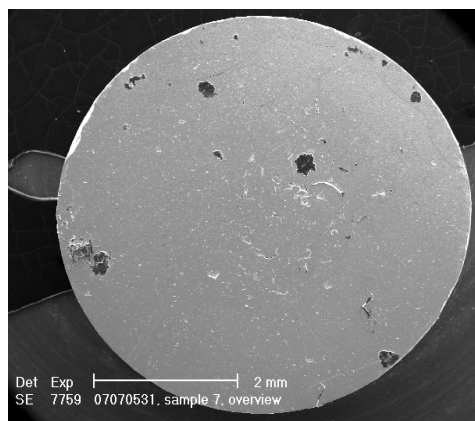


Figura 3-145 Imagen SEM de la muestra Th/Pu MOX $(\text{Th}_{0.7}\text{Pu}_{0.3})\text{O}_2$ sin irradiar después de los ensayos de lixiviación en agua granítica natural.

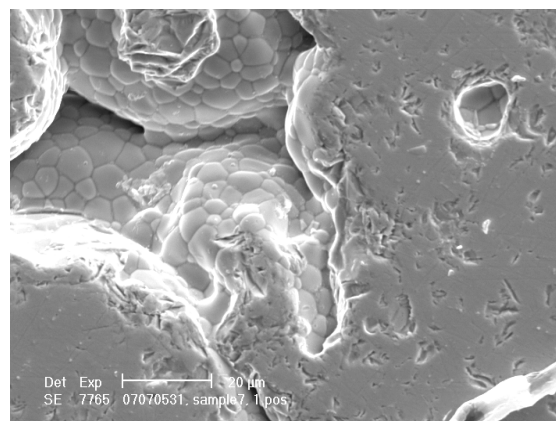


Figura 3-146 Imagen SEM a mayores aumentos de la Figura 3-145.

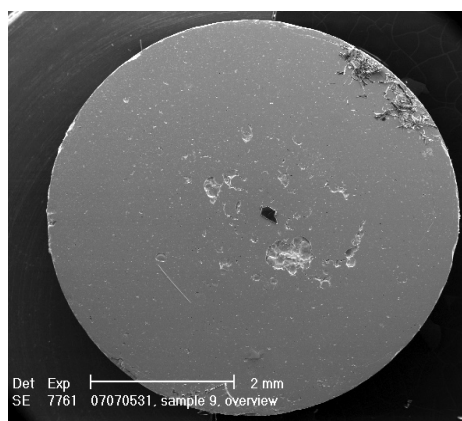


Figura 3-147 Imagen SEM de la muestra Th/Pu MOX (Th_{0.7}Pu_{0.3})O₂ sin irradiar después de los ensayos de lixiviación en medio carbonatado.

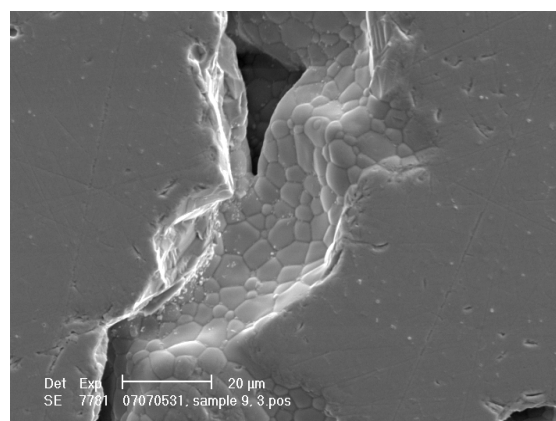


Figura 3-148 Imagen SEM a mayores aumentos de Th/Pu MOX (Th_{0.7}Pu_{0.3})O₂ sin irradiar después de los ensayos de lixiviación en agua carbonatada.

El estudio ceramográfico del (Th_{0.91}-Pu_{0.09})O₂ sin irradiar (Figura 3-149 a Figura 3-154) mostró una superficie similar entre cada una de las muestras estudiadas y semejante al material base (Figura 3-27 y Figura 3-28). Se puede deducir que con independencia del medio o de la cantidad total de Pu en solución sólida, no se observa formación de fases secundarias, ni de procesos de alteración en la superficie del ThO₂.

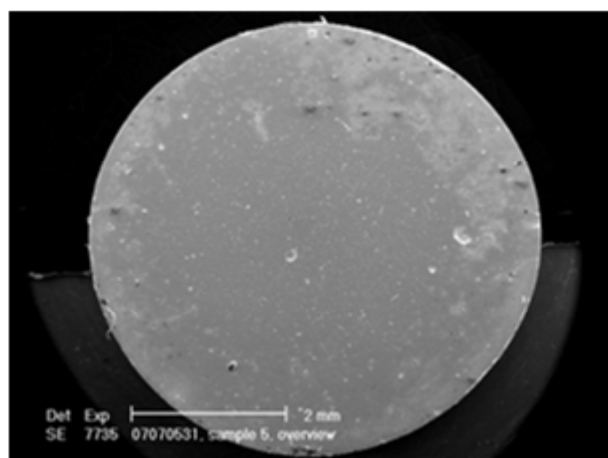


Figura 3-149 Imagen SEM de Th/Pu MOX (Th_{0.91}Pu_{0.09})O₂ sin irradiar después de los ensayos de lixiviación en agua ultrapura.

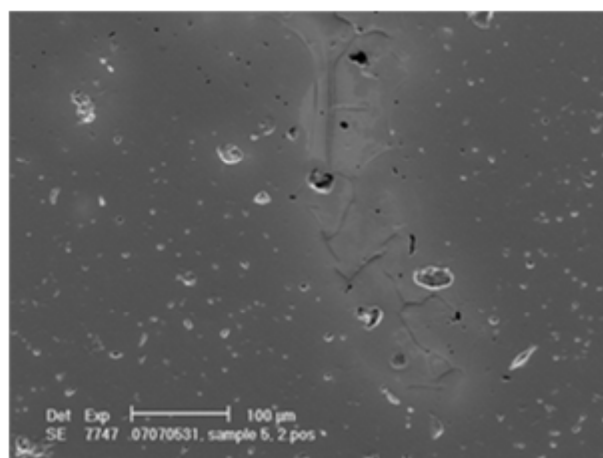


Figura 3-150 Imagen SEM a mayores aumentos de la Figura 3-149.

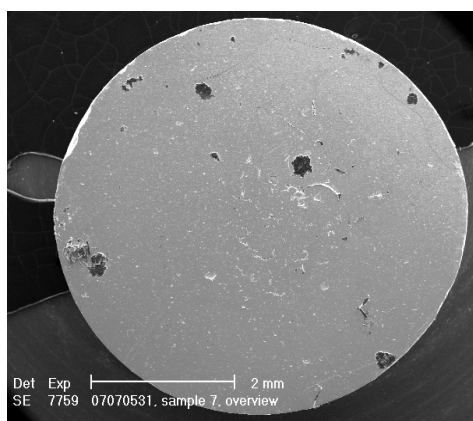


Figura 3-151 Imagen SEM de Th/Pu MOX ($\text{Th}_{0.91}\text{Pu}_{0.09}\text{O}_2$) sin irradiar después de los ensayos de lixiviación en agua granítica natural.

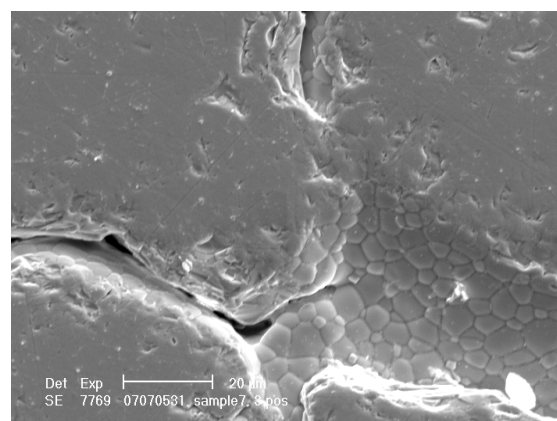


Figura 3-152 Imagen SEM a mayores aumentos de la Figura 5.153.

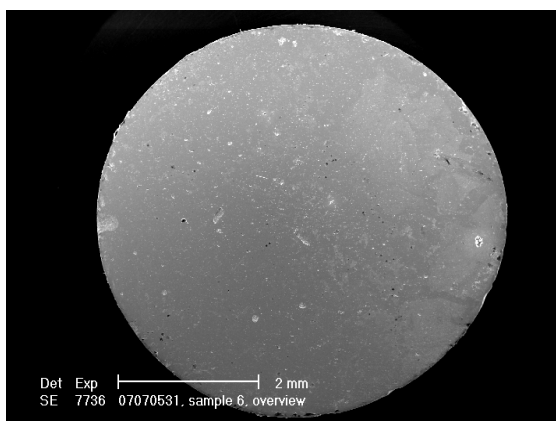


Figura 3-153 Imagen SEM de Th/Pu MOX ($\text{Th}_{0.91}\text{Pu}_{0.09}\text{O}_2$) sin irradiar después de los ensayos de lixiviación en medio agua carbonatada.

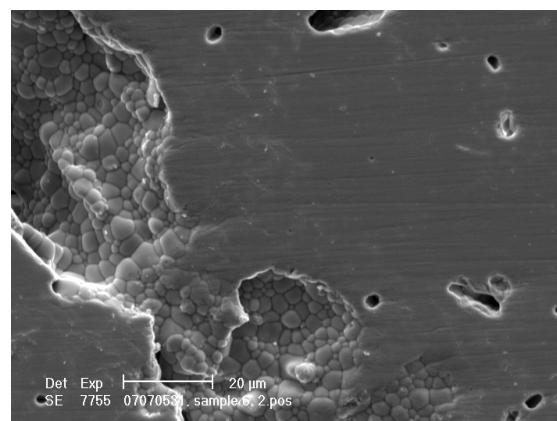


Figura 3-154 Imagen SEM a mayores aumentos de la Figura 5.155.

En último lugar se procedió al análisis post-lixiviación del $(\text{Th}_{0.97}\text{-Pu}_{0.03})\text{O}_2$ irradiado y ensayado en medio carbonatado (Figura 3-155 a Figura 3-156). En este material irradiado se observan diferencias superficiales como un incremento de la rugosidad, porosidad y la formación de grietas, consecuencia del proceso de irradiación dentro del reactor nuclear. En ninguna de la micrografías, incluidas las realizadas a mayores aumentos, se observan procesos de corrosión del material, ataques preferenciales en límite de grano, existencia de bordes romos que indiquen un proceso de disolución de vértices o bordes de grieta. Tampoco se ha constatado la formación de fases secundarias en la superficie de la matriz de ThO_2 si se compara con el material de partida (Figura 3-31 y Figura 3-32).

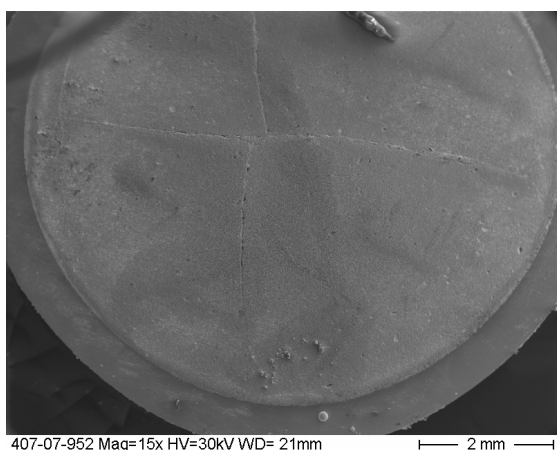


Figura 3-155 Imagen SEM de Th/Pu MOX (Th_{0.97}Pu_{0.03})O₂ irradiado y lixiviado en agua carbonatada (C).

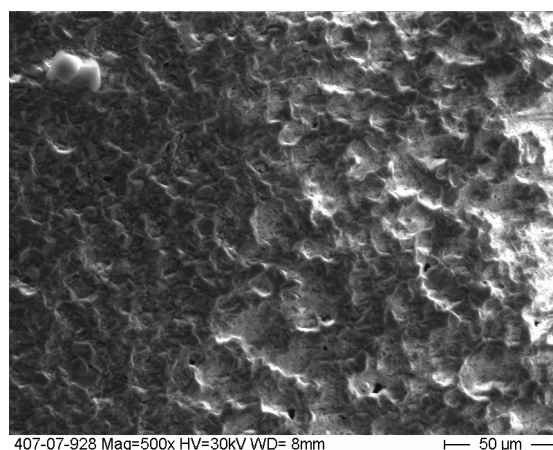


Figura 3-156 Imagen SEM a mayores aumentos de la Figura 5.161.

La caracterización post-lixiviación de las distintas matrices de ThO₂ con diferente contenido en Pu, incluso después de haber sufrido un proceso de irradiación en un reactor nuclear (quemado), muestra ausencia de fases secundarias en la superficie del material después de su lixiviación, lo que evidencia la estabilidad de esta matriz tanto a la irradiación como a la corrosión en medio acuoso.

Esta característica es de gran relevancia para demostrar su bondad como matriz de RRAA para su gestión final en un repositorio.

4 Modelación de resultados

Una vez presentados y discutidos los resultados experimentales novedosos que componen la base de este trabajo de investigación, para alcanzar de manera satisfactoria los objetivos con los que inicialmente se planteó, es necesario a partir de dichos resultados experimentales, justificar y modelar el comportamiento observado a escala de laboratorio y extrapolar utilizando un modelo apropiado, cuál sería su comportamiento en un AGP.

4.1 Cálculos de solubilidad termodinámica

Para poder explicar los resultados experimentales de lixiviación expuestos en el apartado anterior, es esencial entender las especies presentes en cada uno de los sistemas acuosos considerados.

Los modelos termodinámicos que se van a presentar en este apartado y las curvas que se muestran en las figuras se han obtenido empleando el código PHREEQC. Fueron calculadas a partir de una base de datos propia recopilada de diferentes autores [253]. Como condiciones de contorno para la modelación se han empleado las que se consideran de utilidad desde el punto de vista del análisis de riesgos de un AGP [253].

4.1.1 *Th*

En primer lugar se procedió al estudio de cada uno de los sistemas empleados en los ensayos de lixiviación, mediante la realización de los diagramas de predominio del Th (Figura 4-1 a Figura 4-3, obtenidas mediante el programa MEDUSA [223]). Es importante remarcar, que para este elemento, se han utilizado como referencia las constantes propuestas en la última revisión bibliográfica realizada por la OCDE-NEA [152]. Como se observa desde la Figura 4-1 a la Figura 4-3, existe una diferencia en la solubilidad del Th para cada uno de los medios en función de que se considere la fase cristalina y la amorfa como SLSP.

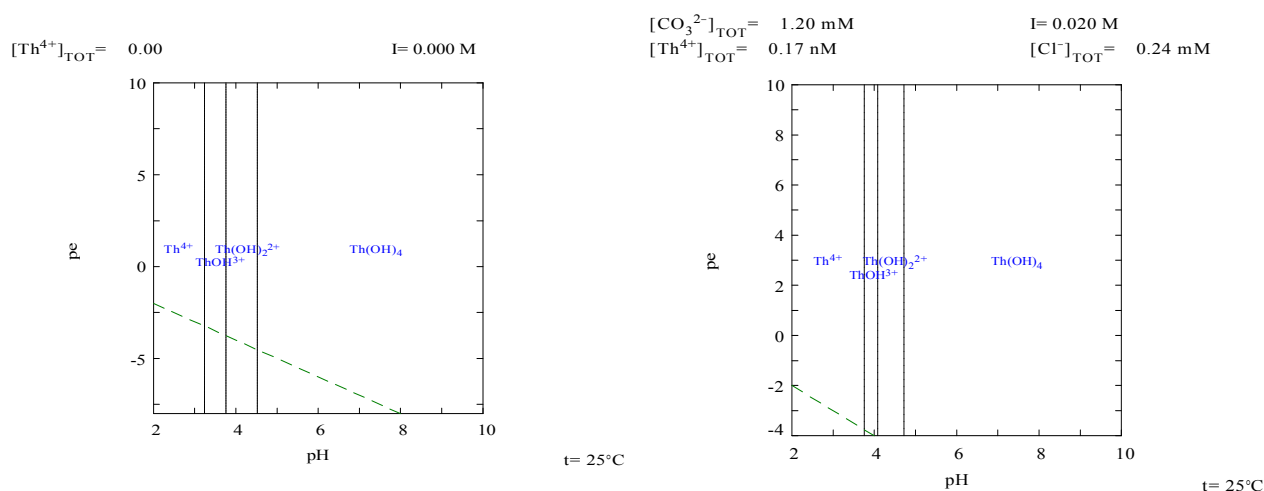


Figura 4-1 Diagrama de predominio del ThO_2 en agua ultrapura considerando la fase principal el $\text{Th}(\text{OH})_4$

Figura 4-2 Diagrama de predominio del ThO_2 en medio agua granítica natural $\text{Th}(\text{OH})_4$

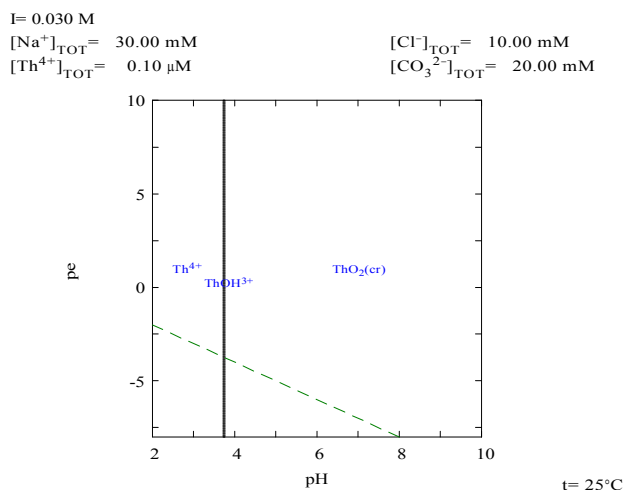


Figura 4-3 Diagrama de predominio del ThO_2 en medio agua carbonatada $\text{Th}(\text{OH})_4$

Con independencia del sistema acuoso, lo más coherente es considerar que el $\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am,hyd,fresh})$ sea la fase que controla la solubilidad en el sistema. En ausencia de otros ligandos, la especie $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{aq})$ dominará la química del Th(IV) a pH neutro-hiperalcalino. En las condiciones ambientales de un medio granito bentonítico es de esperar que su solubilidad sea en torno a $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ de H_2O . Para las especies disueltas no es probable la formación de complejos con el bicarbonato, puesto que el HCO_3^- es un ligando débil frente al OH^- o el CO_3^{2-} , si bien, en el trabajo de Fourest et al [143] se indica que la presencia limitada de sales parece no afectar a la solubilidad del ThO_2 .

En la Tabla 4-I se muestran los valores de concentración de Th calculados a diferentes valores de pH (neutro-alcalino), en presencia de carbonatos en equilibrio con cada una de las tres fases sólidas más probables.

Tabla 4-I Solubilidad del Th ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ de H_2O) calculada en función de las condiciones y de la base de datos utilizada, en ausencia de fosfatos

Base de datos	pH	7.25			6.9	11
	log(PCO ₂)	-2.2	-1.5	-3.5	-2.2	-2.2
Ciemat URAA-	ThO ₂ (cr)	1.80E-13	1.72E-12	1.29E-14	7.69E-14	1.16E-12
	ThO ₂ :xH ₂ O(am,hyd,aged)	3.63E-08	3.49E-07	2.60E-09	1.56E-08	2.49E-07
	ThO ₂ :xH ₂ O(am,hyd,fresh)	2.29E-07	2.20E-06	1.64E-08	1.17E-08	1.57E-06

En la Tabla 4-II, se presentan las fases propuestas como limitantes de la solubilidad junto con el valor más probable, el mínimo y el máximo, obtenidas en la modelación utilizando las constantes propuestas en las bases de datos [253] para la solubilidad del Th en función de las condiciones del sistema.

Tabla 4-II Valores de solubilidad más probables en función de la fase controlante considerada en cada una de las condiciones

	Valor medio	Menor	Mayor
Solubilidad de Th / $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ de H_2O	3.63E-08	1.80E-13	2.29E-07
Fase controlante	ThO ₂ :xH ₂ O(am,hyd,aged)	ThO ₂ (cr)	ThO ₂ :xH ₂ O(am,hyd,fresh)

Para poder comparar los resultados experimentales obtenidos en esta memoria con los valores de solubilidad teóricos, en la Figura 4-4 se muestran las curvas de solubilidad calculadas junto con los valores empíricos obtenidos para cada uno de los medios empleados. Las barras de error indican el intervalo de pH registrado durante el experimento y la incertidumbre asociada al valor medio de la concentración considerando un 95% de confianza. Como se puede observar, en la mayoría de los experimentos de lixiviación, la concentración de Th en disolución es inferior su valor de solubilidad en dicho medio; sólo en los ensayos realizados en agua carbonatada se alcanzan valores de concentración de Th en disolución cercanos a los de su solubilidad.

Si se realiza un estudio comparativo de los datos experimentales que aparecen en este trabajo de investigación con los encontrados en la literatura (Figura 4-5), se observa una gran concordancia tanto para la matriz dopada irradiada como no irradiada, no superándose en ningún caso el límite de solubilidad del Th. Por tanto, a partir de esta conclusión, se puede deducir que la concentración del Th en solución está controlada por su solubilidad, aunque es necesario subrayar que dicho valor de solubilidad, no se alcanza de manera inmediata sino que serán necesarios tiempos de alteración elevados o relaciones S/V muy altas para que se alcance dicho valor.

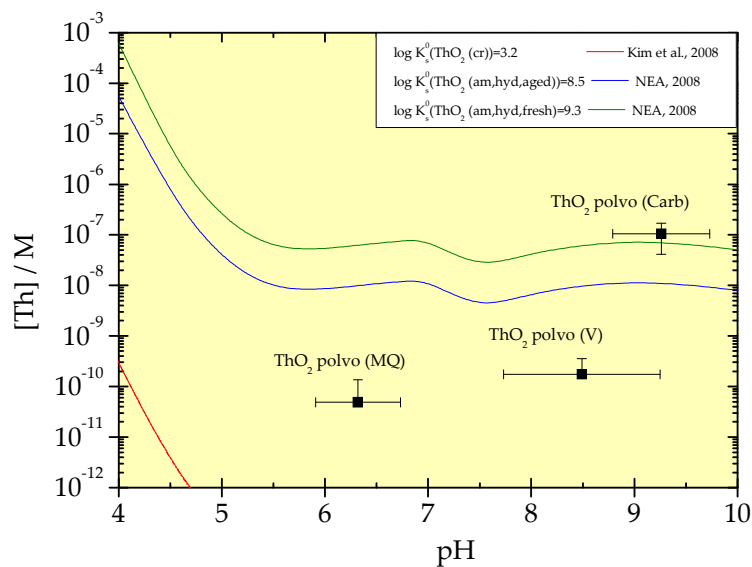


Figura 4-4 Curvas de solubilidad calculadas y valores experimentales obtenidos en los experimentos de lixiviación en atmósfera anóxica para ThO_2 (polvo) en los diferentes medios empleados agua ultrapura, agua granítica natural y agua carbonatada.

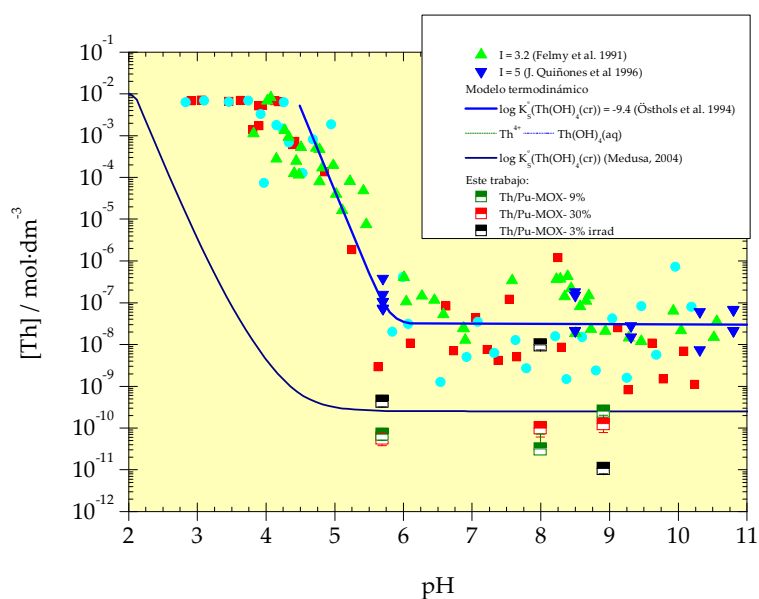


Figura 4-5 Solubilidad del ThO_2 en medio acuoso a diferentes condiciones de pH y fuerza iónica. Las líneas continuas muestran las curvas de solubilidad de la especie Th(OH)_4 calculadas a partir de las bases de datos de la NEA [152] y con el programa MEDUSA.

4.1.2 Ce

Siguiendo la misma metodología de cálculo que en el caso del Th y utilizando los mismos códigos, se han realizado la modelación de los sistemas empleados en los experimentos con CeO_2 . En la Figura 4-6, Figura 4-7 y Figura 4-8 se muestran los diagramas de predominio para cada uno de los sistemas, tomando como valor de Ce en disolución el medido en los experimentos. Como aparece descrito en diferentes trabajos de la literatura, la solubilidad del Ce(IV) es extremadamente baja comparada con la del Ce(III) [6, 124, 271], por lo que éste será un elemento sensible a las condiciones redox y, por tanto, a la presencia de campos de radiación que pudieran generar especies oxidantes y reductoras por la radiólisis del agua.

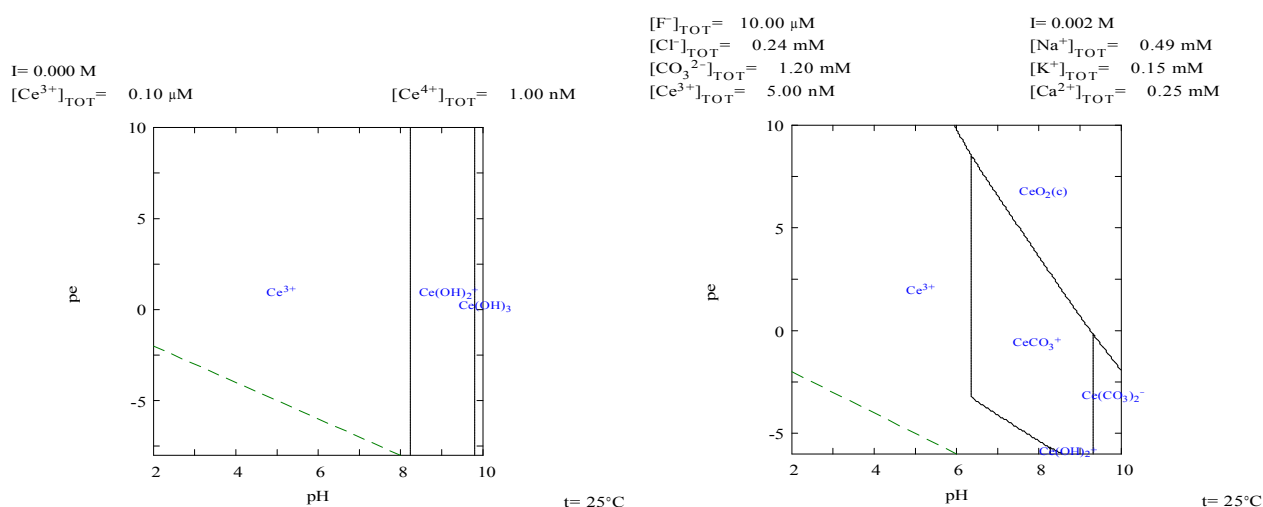


Figura 4-6 Diagrama de predominio del CeO_2 en agua ultrapura.

Figura 4-7 Diagrama de predominio del CeO_2 en agua granítica natural.

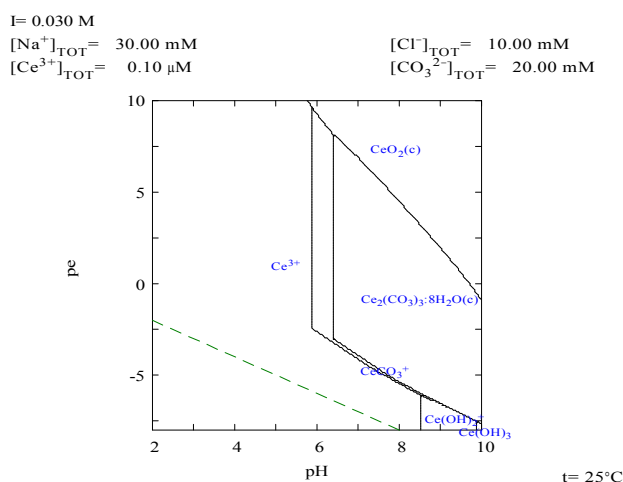


Figura 4-8 Diagrama de predominio del CeO_2 en agua carbonatada

Si se compara la solubilidad calculada mediante el código PHREEQC y la base de datos [253] con los valores experimentales obtenidos a partir de los ensayos de lixiviación de

CeO₂ (polvo y pastilla) en los tres medios mencionados (Figura 4-9), se puede apreciar que es posible modelar y justificar la concentración de Ce medida en los experimentos de lixiviación. La solubilidad a pH por debajo de 7 aumenta considerablemente, como demuestran los resultados obtenidos en las muestras de CeO₂ (polvo) lixiviadas en agua ultrapura. A pH por encima de 7, la solubilidad del Ce(III) cae a valores por debajo de 10⁻¹¹ M, es entonces cuando entran en juego otras fases en equilibrio, fundamentalmente hidróxidos amorfos y especies carbonatadas.

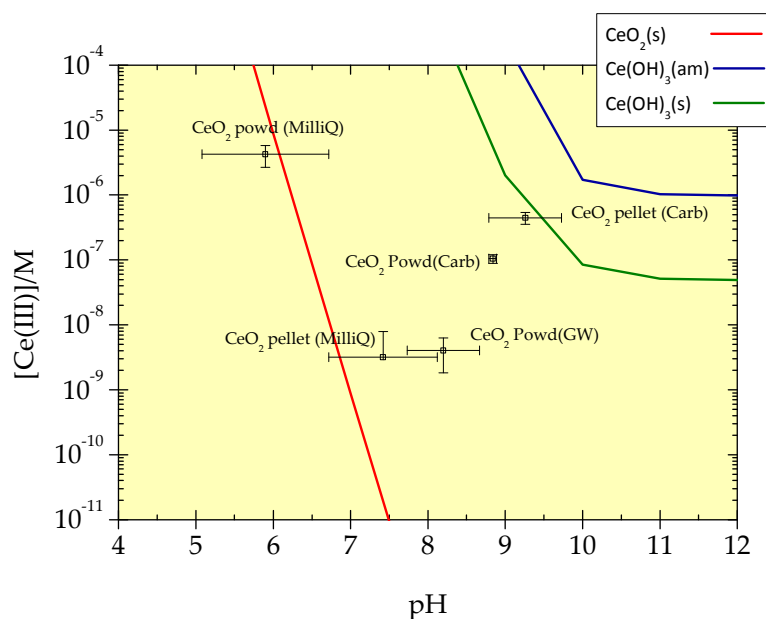


Figura 4-9 Curvas de solubilidad del Ce (III) calculadas en medio carbonatado y representación de la concentración experimental obtenida en cada caso y para cada material empleado [230].

Los resultados recogidos a partir de los ensayos de lixiviación con CeO₂ en las condiciones experimentales utilizadas y su comparación con la solubilidad de esta fase indican que, en ninguno de los casos el Ce alcanza el valor del límite de solubilidad; asimismo se ha observado una tasa de disolución lenta. Como ha quedado demostrado mediante los estudios realizados, el CeO₂ presenta una elevada resistencia a la disolución.

4.1.3 Pu

En la bibliografía existen distintas aproximaciones que permiten modelar el comportamiento de este elemento en los entornos naturales o en las condiciones de un repositorio [177, 270, 272-276]. En todas ellas se describe cómo el estado de oxidación del Pu, en el entorno de un repositorio, depende de las condiciones redox y del pH. En condiciones reductoras y pH ligeramente ácido el estado de oxidación predominante es Pu(III) mientras que en condiciones alcalinas es Pu(IV). El modelo propuesto para el comportamiento del Pu en esta memoria y, en concordancia con lo publicado en la Unidad de Residuos Radiactivos de Ciemat [275, 276], se considera que será la fase pura PuO₂(cr), controlará la solubilidad de este elemento y, en función de las condiciones redox, se producirá una modificación del estado de oxidación de las especies en solución.

Como se puede ver en la Figura 4-10, el diagrama de predominio calculado utilizando la base de datos de la NEA-TDB, predice que el $\text{PuO}_2(\text{cr})$ será la fase controlante. Esta fase se producirá en aquellos sistemas en los que los tiempos de reacción sean lo suficientemente elevados como para que tenga lugar su precipitación; esto mismo se observa en medios carbonatados (Figura 4-12). Sin embargo, en aquellos sistemas con tiempos de reacción cortos (por ejemplo, experimentos de lixiviación como los mostrados en este trabajo) la solubilidad del Pu estará controlada por la formación de la fase $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ (Figura 4-11 y Figura 4-13).

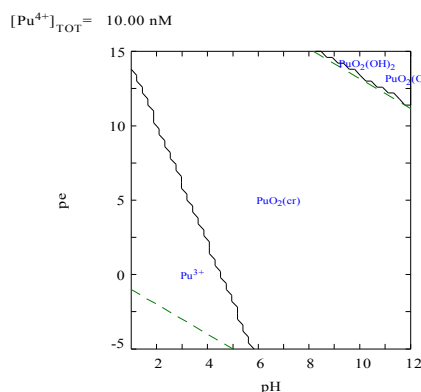


Figura 4-10 Diagrama de predominio calculado para el Pu en agua ultrapura utilizando la base de datos de la NEA-TDB para tiempos de reacción suficientemente elevados como para que tenga lugar la precipitación.

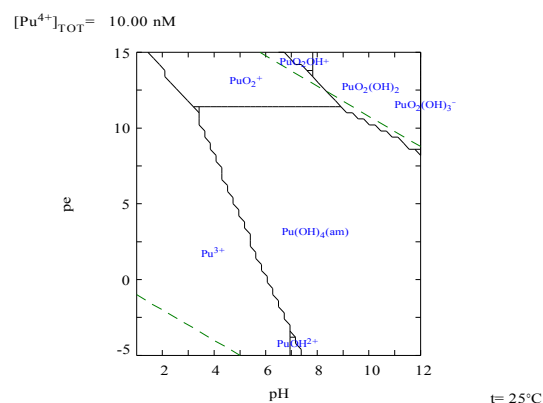


Figura 4-11 Diagrama de predominio calculado para el Pu en agua ultrapura utilizando la base de datos de la NEA-TDB para tiempos de reacción cortos. La solubilidad del Pu estará controlada por la formación de la fase $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$,

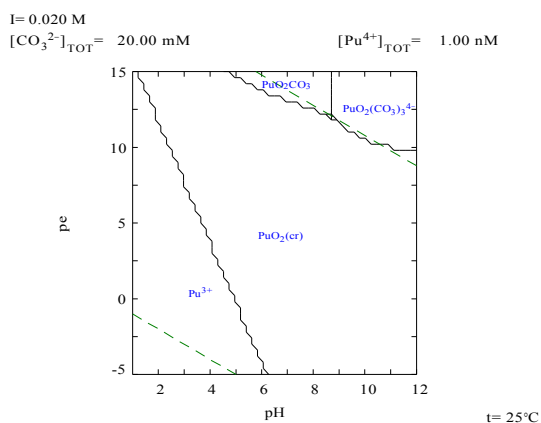


Figura 4-12 Diagrama de predominio calculado para el Pu en agua carbonatada utilizando la base de datos de la NEA-TDB para tiempos de reacción suficientemente elevados como para que tenga lugar la precipitación. La solubilidad del Pu estará controlada por la formación de la fase PuO_2 .

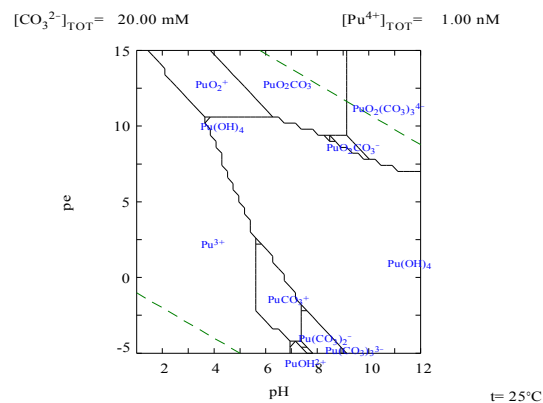


Figura 4-13 Diagrama de predominio calculado para el Pu utilizando la base de datos de la NEA-TDB para tiempos de reacción cortos. La solubilidad del Pu estará controlada por la formación de la fase $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$.

Los resultados de las solubilidades de Pu en las condiciones consideradas en este ejercicio de evaluación, se muestran en la Tabla 4-III, donde se presentan en función de

cada una de las variables consideradas y de la base de datos empleada para determinar el valor de la solubilidad en el sistema.

Para el caso del Pu se proponen una serie de valores de solubilidad a partir de los valores calculados y con independencia de ser utilizados cada uno de ellos en función de sus condiciones de contorno.

Tabla 4-III Solubilidad del Pu ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ de H_2O) calculada en función de las condiciones y de la base de datos utilizada.

	pH	7.25			6.9	11
	log(PCO ₂)	-2.2	-1.5	-3.5	-2.2	-2.2
LLNL Data Base	pe	-3.2724				
	PuO ₂	2.22E-15	2.24E-15	2.11E-15	8.65E-14	1.40E-17
	Pu(OH) ₄	2.98E-07	3.01E-07	2.98E-07	1.63E-05	1.88E-09
	pe	10.81				
	PuO ₂	2.42E-16			2.40E-16	4.37E-15
	Pu(OH) ₄	3.26E-08			3.23E-08	6.17E-07
URAA - Ciemat	pe	-3.2724				
	Pu(OH) ₄ (am)	2.71E-04	3.35E-02	2.87E-06	1.31E-04	1.77E-04
	Pu(OH) ₄ (am,nea)	1.84E-06	7.85E-05	1.19E-06	1.90E-06	4.26E-07
	Pu(OH) ₄ (s)	1.08E-03	1.26E-01	5.70E-06	5.17E-04	7.06E-04
	PuO ₂ (cr)	1.39E-10	3.94E-10	1.33E-10	1.61E-09	1.33E-12
	PuO ₂ (am,hyd)	2.20E-06	1.14E-04	1.26E-06	2.09E-06	6.18E-07
	Pu(OH) ₄ (coll)	8.65E-03	4.50E-01	3.13E-05	4.10E-03	5.61E-03
	pe	10.81				
	Pu(OH) ₄ (am)	1.33E-02			1.21E-03	7.93E-02
	Pu(OH) ₄ (am,nea)	3.30E-05			4.49E-06	1.32E-02
	Pu(OH) ₄ (s)	5.31E-02			4.82E-03	2.77E-01
	PuO ₂ (cr)	2.36E-10			1.61E-09	3.12E-04
	PuO ₂ (am,hyd)	4.74E-05			5.85E-06	1.32E-02
	Pu(OH) ₄ (coll)	4.14E-01			3.85E-02	1.86E+00
NAGRA	pe	-3.2724				
	PuO ₂ (OH) ₂ :H ₂ O(cr)					
	PuO ₂ (hyd, aged)	5.52E-09	5.55E-09	5.51E-09	1.26E-07	3.72E-11
	PuO ₂ CO ₃ (s)					
	pe	10.81				
	PuO ₂ (OH) ₂ :H ₂ O(cr)	1.84E-04				
	PuO ₂ (hyd, aged)	3.95E-09				

	pH	7.25			6.9	11
	log(PCO ₂)	-2.2	-1.5	-3.5	-2.2	-2.2
	PuO ₂ CO ₃ (s)	8.10E-04				
HATCHES	pe	-3.2724				
	Pu(OH) ₄	1.69E-08	2.41E-08	1.55E-08	3.64E-07	6.85E-11
	PuO ₂ (hyd, aged)	3.40E-09	4.86E-09	3.13E-09	7.33E-08	1.38E-11
	PuO ₂	2.90E-14	4.13E-14	2.67E-14	6.24E-13	1.18E-16
	pe	10.81				
	Pu(OH) ₄	1.20E-08				
	PuO ₂ (hyd, aged)	2.42E-09				
	PuO ₂	2.06E-14				

En la Tabla 4-IV se presentan los valores que se consideran más probables, el valor mínimo y máximo a considerar en función de las condiciones controlantes. Estos valores calculados concuerdan con los estudios desarrollados por Quiñones et al. en experimentos de coprecipitación de Pu en condiciones experimentales idénticas, en las que se utilizó como agua granito bentonítica [275, 276].

Tabla 4-IV

Solubilidad de Pu /mol·kg ⁻¹ de H ₂ O	Valor medio	Menor	Mayor	oxidante
	1.39E-10	1.33E-12	1.84E-06	2.36E-10
Fase controlante	PuO ₂ (cr)	PuO ₂ (cr)	PuO ₂ (am,hyd)	PuO ₂ (cr)

Como en el estudio del Th, cuando se incluye en el diagrama de solubilidad (Figura 4-15 y Figura 4-14) el resultado de concentración final para las condiciones específicas de cada sistema, se observa que los resultados de concentración obtenidos corresponden a la formación de Pu(OH)₄ (am) en todos los casos.

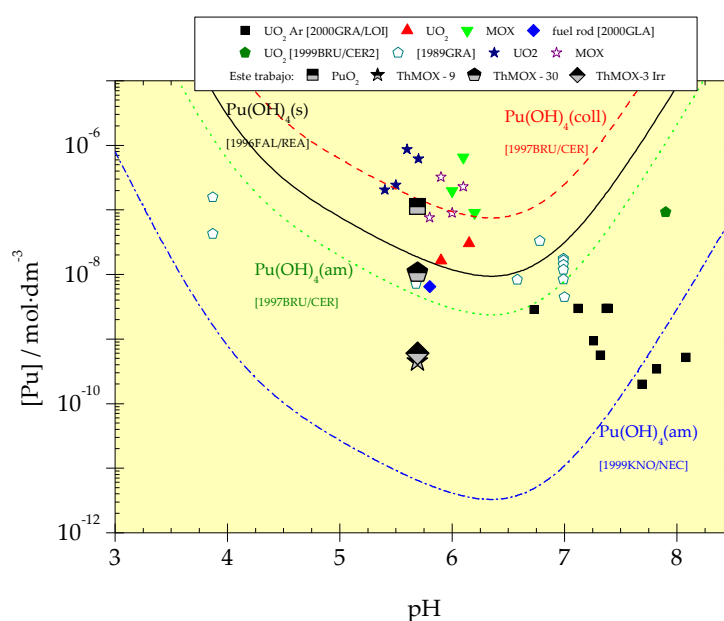


Figura 4-14 Solubilidad del Pu en condiciones de agua ultrapura. Las líneas continuas muestran las curvas de solubilidad de la especie $\text{Pu}(\text{OH})_4$ calculadas a partir de la bases de datos de la NEA y con el programa PHREEQC [277].

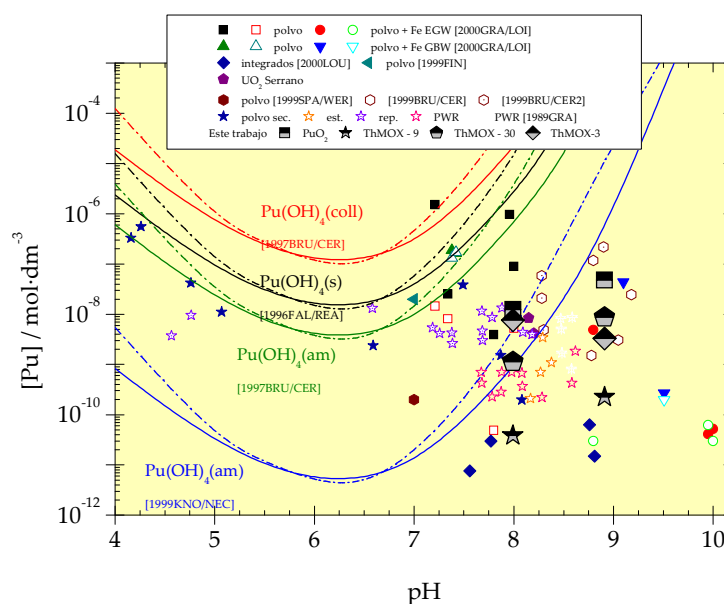


Figura 4-15 Solubilidad del Pu en condiciones graníticas. Las líneas continuas muestran las curvas de solubilidad de la especie $\text{Pu}(\text{OH})_4$ calculadas a partir de la bases de datos de la NEA y con el programa PHREEQC [277].

Al comparar las curvas de solubilidad calculadas con los resultados experimentales tanto del presente trabajo como de otras publicaciones, se observa que el Pu no llega a alcanzar el límite de solubilidad en las condiciones consideradas. Este hecho corrobora algunas de las cuestiones planteadas en el punto 3.3, donde se indicó que, como

consecuencia de la estabilidad del ThO_2 y de su baja solubilidad, el Pu parecía disolverse de manera congruente con la matriz.

Los experimentos de lixiviación realizados y presentados en esta tesis, con tiempos de lixiviación algunos superiores a 1 año, demuestran que la concentración de Pu no ha alcanzado el valor de su solubilidad, aunque se observa una evolución creciente. La hipótesis que se plantea es que esto sea debido a los procesos de equilibrio del ThO_2 con el medio acuoso (disolución vs. precipitación) que mantendrían la concentración de Th en el sistema prácticamente constante, pero que incrementaría la concentración de los radionucleídos embebidos en la matriz (tanto del material dopado sólo con Pu, como del irradiado con presencia de PF y PA).

4.2 Modelación de la cinética de lixiviación

Utilizando como base el modelo de alteración de la matriz del combustible nuclear irradiado "MAM" [238-240], este apartado pretende mostrar los resultados de modelar el comportamiento de la matriz base Th precisamente de los experimentos de lixiviación. Para la determinación de la cinética de lixiviación se emplearon las ecuaciones comunes que se muestran en la Tabla 8-V, Tabla 8-VI y Tabla 8-VII del Anexo. En dichos cálculos se ha excluido la posible formación de complejos con las especies NO_3^- o Cl^- debido a la baja concentración de estas especies aniónicas y el pH en los sistemas acuosos estudiados. Sin embargo, si se ha incluido la especie HCO_3^- en los casos en los que estuviera presente, por su efecto en la solubilidad del Th(IV).

4.2.1 Análisis de sensibilidad y validación de resultados

A partir del modelo termodinámico propuesto en el apartado anterior para el Th, se planteó aplicar un modelo de alteración (descrito en el apartado 2.4.2 en la Tabla 2-XV), para comprender los mecanismos de disolución de la matriz de ThO_2 .

En dicho modelo se describe al sólido en contacto con el agua, como un material rodeado por una capa externa inicialmente alterada correspondiente al $\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$, que es la primera en disolverse. La reactividad de esta capa, es decir, la densidad de puntos de coordinación se supone que es la misma que la de la matriz; si bien su concentración va disminuyendo en función de la disolución, esta fase hidratada se regenera, aunque a velocidad más lenta, como consecuencia del proceso de alteración de la matriz. En el caso de la matriz de ThO_2 , cada vez que un punto activo reacciona para dar lugar a la fase hidratada $\text{ThO}_2(\text{hyd})$, instantáneamente aparece otro nuevo punto de reacción, con lo que la reactividad de la matriz permanece constante.

Al igual que ocurría en el MAM aplicado al CI basado en el UO_2 , este modelo no considera la existencia de procesos de precipitación o de pasivación de fases secundarias.

Una vez descrito el fundamento del MAM y las hipótesis de partida, se procedió a la modelación de los resultados experimentales obtenidos, para validar si este modelo es capaz de reproducir de modo satisfactorio el proceso de alteración de la matriz de ThO_2 .

En primer lugar para determinar la influencia de los parámetros considerados, se realizó un análisis de sensibilidad, en el que se ejecutó el código con las ecuaciones reflejadas en la Tabla 8-XIII. Lo que se pretende con este análisis es evaluar y determinar la dependencia del resultado obtenido a partir de las dos reacciones propuestas y la presencia de la fase inicialmente alterada en el modelo del ThO_2 .

Los resultados obtenidos en el análisis de sensibilidad de las ecuaciones propuestas en la Tabla 8-XIII, se muestran recopilados en la Figura 4-16. Como se puede observar, cuanto mayor es la concentración inicial de fase alterada mayor es la concentración inicial de Th que se alcanza. Las reacciones K1 y K2 definen la tasa de alteración a largo plazo y la tasa de alteración inicial de la matriz de Th respectivamente. Cuanto mayor es el valor de K2 menor es el tiempo necesario para disolver completamente la fase hidratada $\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. La velocidad de disolución a largo plazo está directamente relacionada con K1, que intenta modelar un paso previo de hidratación del sólido antes de la alteración.

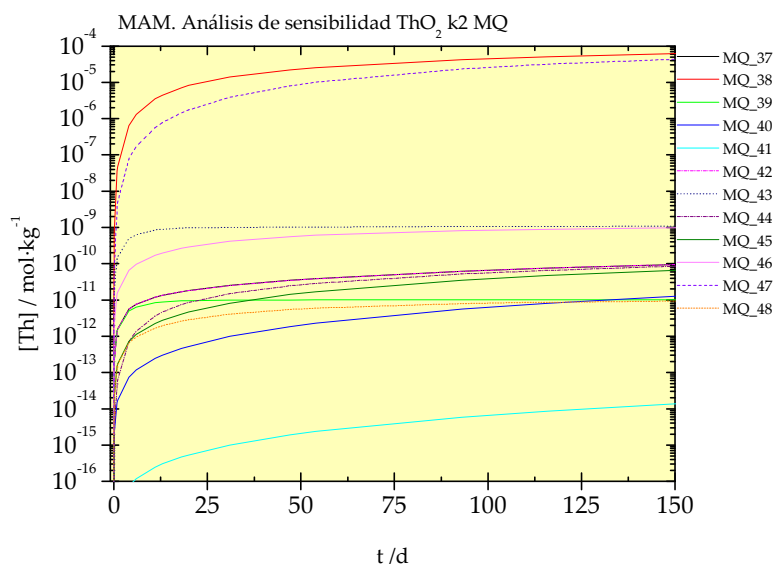


Figura 4-16 Análisis de la variación de las constantes cinéticas propuestas en la alteración de la matriz de ThO_2 en sistema abierto.

A continuación se resume la influencia de cada uno de los parámetros en el modelo:

- Concentración inicial de ThO_2 : definida por la reactividad, masa de material y volumen total de lixiviante
- Concentración inicial de $\text{ThO}_2(\text{hyd})$: define la concentración máxima que se alcanza en períodos de tiempo rápidos.
- K2: definida por un comportamiento directamente proporcional de la velocidad inicial de disolución de la matriz.
- K1: define la velocidad final de alteración de la matriz de ThO_2 .

Una vez realizado el análisis de sensibilidad del MAM aplicado al ThO_2 , y conocida la influencia de cada una de las variables consideradas, la etapa consistió en validar el modelo mediante la reproducción de los sistemas experimentales considerados (ensayos de

lixiviación del ThO_2 (polvo) en agua ultrapura) a partir de los resultados experimentales presentados en el apartado 3.3.1.

Es importante remarcar que el sistema se modela intentando reproducir todas y cada una de las variables del ensayo de lixiviación. Por tanto, se considera la reactividad y superficie específica del polvo (valores indicados en el apartado 3.3), la densidad de puntos de coordinación (apartado 3.2), la relación S/V, la composición química del lixivante y el tiempo de lixiviación (apartado 3.3). Una vez introducidas la geometría y características físicas y químicas de cada ensayo, ajustando estos parámetros de manera que puedan explicar los resultados experimentales, se realiza la validación del modelo con cada uno de los ensayos.

En primer lugar se procedió a la modelación de los resultados obtenidos en los ensayos de lixiviación en medio acuoso (Figura 3-57). Teniendo en cuenta las ecuaciones empleadas en el modelo (Tabla 2-XV), se propuso ajustar los valores para reproducir lo observado experimentalmente, es decir, una hidratación rápida y constante del ThO_2 al interaccionar con el agua y la posterior reacción de dicho producto de hidratación con los productos de la hidrólisis del agua (H^+ y OH^-). Los valores inicialmente seleccionados se muestran en la Tabla 8-XIV del anexo. En general, los resultados experimentales presentados en esta memoria muestran una velocidad de disolución muy baja.

En la Figura 4-17 se recopilan los resultados experimentales de lixiviación obtenidos (representados mediante símbolos y ya descritos en la Figura 3-57) junto con los valores obtenidos del modelo cuando se utilizan los valores indicados en la Tabla 8-XIV (representados como líneas continuas).

A la vista de la concordancia con los datos experimentales y su posible explicación, se seleccionó la ecuación 42 (aquella cuyas constantes corresponden a $K1 = 1 \cdot 10^{-15} \text{ dm}^3 \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ y $K2 = 1 \cdot 10^{+1} \text{ dm}^3 \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$). Para una correcta modelación de los resultados se utilizó un valor de concentración de fase hidratada (es decir, hidratación superficial inicial) de $1 \cdot 10^{-11} \text{ M}$. Este valor de concentración está condicionado por la historia del material y las condiciones ambientales a las que haya sido sometido. En este caso, se trata de un patrón perfectamente cristalino cuya tendencia a la hidratación parece ser relativamente baja y que está en consonancia con la estimación de hidratación propuesta por la revisión de la NEA [278].

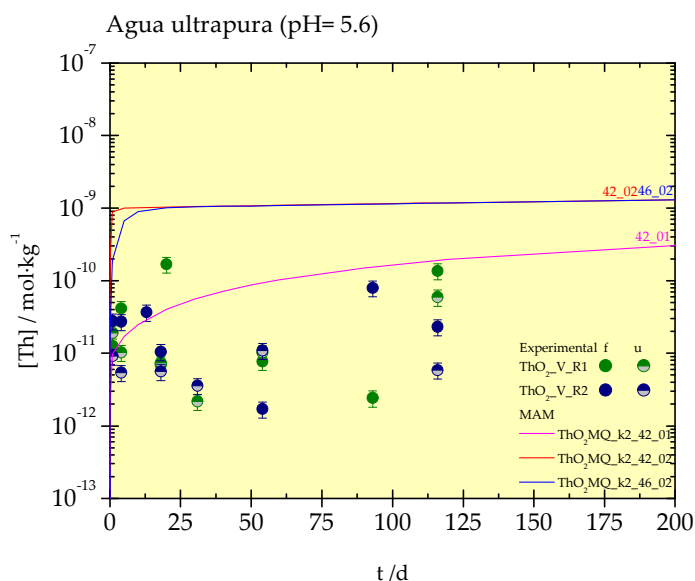


Figura 4-17 Análisis de la variación de las constantes cinéticas propuestas en la alteración de la matriz de ThO₂ en sistema abierto.

Una vez se han definido y validado los valores de K1 y K2, se prosiguió a modelar un sistema más complejo, es decir, los medios con presencia de carbonatos. Para ello, como se mostraba en la Tabla 2-XV, se propone la reacción directa de la especie HCO₃⁻ con la matriz ThO₂ y la fase ThO₂(hyd). Esta interacción supondrá en el modelo una disminución de la concentración total de fase hidratada, mientras que el valor de concentración de la matriz seguirá siendo constante.

Para la modelación de los resultados de lixiviación en agua granítica natural (Figura 3-62 y Figura 3-65) se fijaron los valores de las constantes validadas (K1 y K2), incorporando las reacciones de carbonatos recogidas en la Tabla 2-XV.

En la Tabla 8-XV se presentan los distintos casos evaluados en el análisis de sensibilidad realizado sobre los resultados experimentales en agua granítica mineral. Como se observa, el análisis de sensibilidad mostrado en la Figura 4-18 permite deducir que los valores propuestos para las constantes cinéticas se ajustan a los valores experimentales, incluso para medios complejos, como es el caso del agua granítica mineral (Volvic). En este sistema solo se ha incluido la interacción de los carbonatos con las especies de Th mencionadas. Es necesario insistir en que, a pesar de la existencia de otros aniones complejantes como Cl⁻, SO₄⁼ o NO₃⁻ en el medio, que también puedan interaccionar con la matriz de Th, no han sido incluidos en el modelo, en primer lugar, porque su concentración es baja y, en segundo lugar, porque la afinidad con estos aniones es significativamente menor que con los carbonatos. Por estos motivos, la contribución de estas especies al proceso de alteración de la matriz será sensiblemente menor.

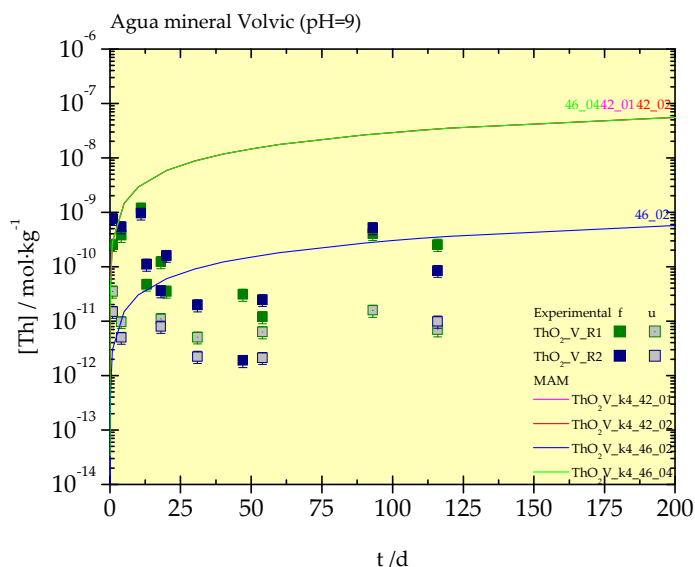


Figura 4-18 Análisis de la variación de las constantes cinéticas propuestas en la alteración de la matriz de ThO₂ en sistema abierto en medio granítico.

Por último, y dentro del bloque de los análisis de sensibilidad para el ThO₂ en polvo, se muestran los casos analizados aplicando el MAM en medios con una alta concentración de carbonatos (los experimentos de lixiviación mostrados en la Figura 3-73). En la Tabla 8-XVI se muestran los casos más relevantes estudiados en el análisis de sensibilidad.

En la Figura 4-19 se muestran los resultados obtenidos del análisis de sensibilidad realizado (líneas continuas) en el que se comparan las diferentes ecuaciones propuestas (Tabla 8-XVI), con respecto a los valores experimentales. Se observa que el modelo reproduce de manera bastante fidedigna los resultados experimentales obtenidos.

El análisis de sensibilidad realizado sobre los resultados de ThO₂ en polvo, sirve como punto de partida para modelar los resultados del material dopado. Si bien, al ser el Th un elemento no sensible a cambios en el potencial redox, no son de esperar discrepancias en su comportamiento con respecto a los ensayos realizados en ausencia de radiación. Este motivo, permitirá una fácil modelación de los sistemas de pastillas de Th/Pu MOX dopadas (no irradiadas e irradiadas).

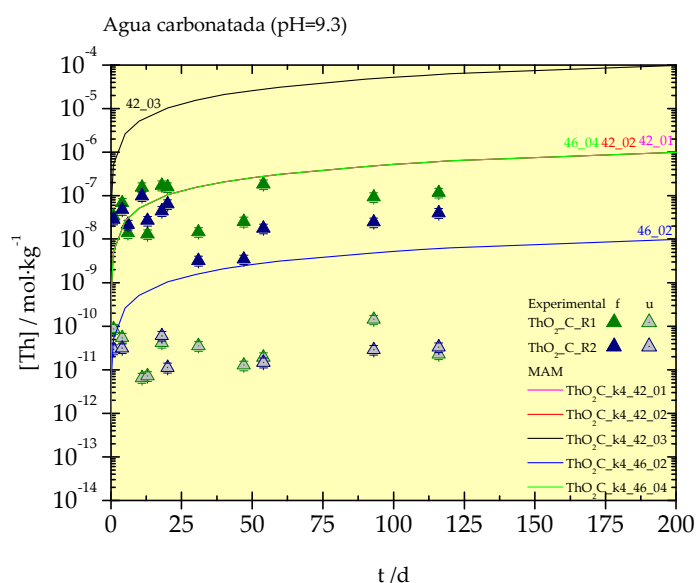


Figura 4-19 Análisis de la variación de las constantes cinéticas propuestas en la alteración de la matriz de ThO_2 en sistema abierto en medio de agua carbonatada.

Uno de los principales problemas que se plantea al modelar materiales con actividades elevadas es la dificultad para su manipulación y, por ende, para la medida o determinación de alguno de los parámetros clave como son: masa, geometría, tamaño de partícula, el valor de ASE. Este último parámetro es fundamental en la evolución de la disolución de la pastilla, se ha decidido emplear "el valor de la superficie geométrica multiplicada por un factor de rugosidad superficial que simulará la rugosidad interna del monolito" [197]. Este factor de rugosidad λ correlaciona el área superficial real y el área geométrica (ecuación <4.1>)[219].

$$\lambda = \frac{ASE_{real}}{ASE_{geo}} \quad <4.1>$$

A partir de la revisión bibliográfica realizada por Iglesias et al. [197] y tras realizar una evaluación de la rugosidad de partículas de UO_2 , SIMFUEL y CI, proponen que el valor de dicho factor de rugosidad oscilará entre 2.61 y 8.96. Para el análisis de los datos de pastillas de Th/Pu MOX no irradiado se empleará un valor de factor de rugosidad 3 propuesto para el UO_2 y, para el Th/Pu MOX -3% además, también un valor de 5.

Los valores de las constantes empleadas en el análisis de sensibilidad para el Th/Pu MOX no irradiado ensayado en agua ultrapura se muestran en la Tabla 8-XVII.

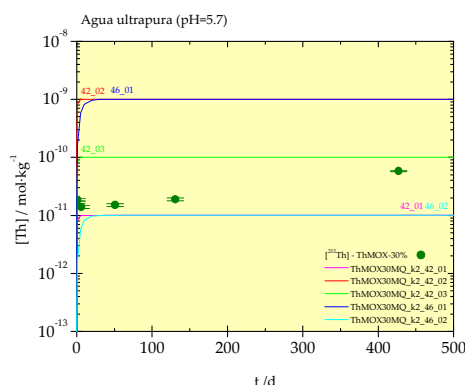


Figura 4-20 Análisis de la variación de las constantes cinéticas propuestas en la alteración de la matriz de ThO_2 en sistema abierto en medio agua ultrapura para un pastilla de Th/Pu MOX con un 30% de PuO_2 .

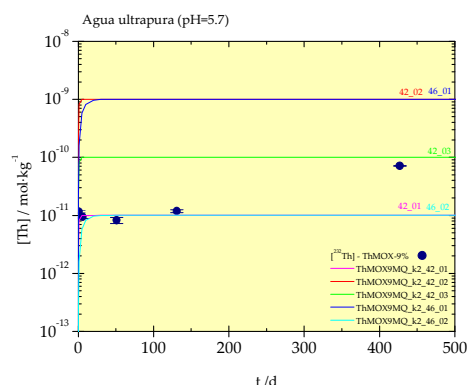


Figura 4-21 Análisis de la variación de las constantes cinéticas propuestas en la alteración de la matriz de ThO_2 en sistema abierto en medio agua desionizada para una pastilla de Th/Pu MOX con un 9% de PuO_2 .

En la Figura 4-20 y Figura 4-21 se recopilan los resultados obtenidos del análisis de sensibilidad realizado (Tabla 8-XVII) y los resultados experimentales obtenidos con pastillas Th/Pu MOX dopadas con un 30% y un 9% de Pu en agua ultrapura. Como se puede observar, los valores obtenidos en la modelación son conservativos y ligeramente superiores a los valores experimentales. Esta discrepancia puede deberse a una sobrestimación de la reactividad superficial del sólido que, como ya se comentó en el caso anterior, no ha podido ser determinada recurriéndose a una estimación basada en un juicio experto y, teniendo en cuenta los trabajos experimentales publicados. Se considera que es mejor no corregir esta estimación, ya que la validación del modelo se está realizando de manera sistemática en este apartado.

Por lo que se refiere a entornos acuosos más complejos, tanto en el caso del agua carbonatada como el agua granítica natural, no se incluyó el efecto de los cloruros en el sistema, por la misma razón que en el caso representado para el ThO_2 en polvo. La concentración de esta especie es tan baja y su interacción con el Th tan débil que, el efecto en la disolución es prácticamente depreciable [143]. También se realizó un análisis de sensibilidad de la constante de reacción cinética entre el Th y los carbonatos. Todos los casos considerados se muestran en la Tabla 8-XVIII del anexo.

De la Figura 4-22 a la Figura 4-25 se muestran los resultados de los análisis de sensibilidad aplicados a cada ensayo (Tabla 8-XVIII). Una vez más, se observa en todos los casos, un correcto ajuste entre los valores experimentales de los ensayos de lixiviación recogidos en el apartado 3.3.2.1 y los modelados empleando el sistema de ecuaciones cinéticas propuesto.

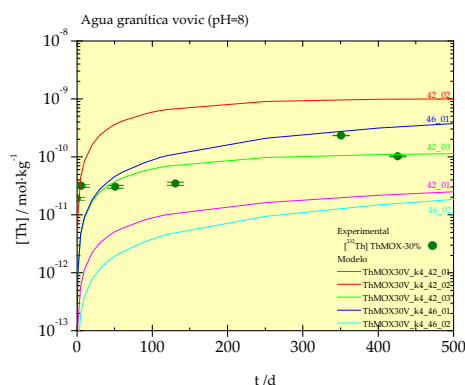


Figura 4-22 Análisis de la variación de las constantes cinéticas propuestas en la alteración de la matriz de ThO_2 en sistema abierto en medio agua granítica para una pastilla de Th/Pu MOX con un 30% de PuO_2 .

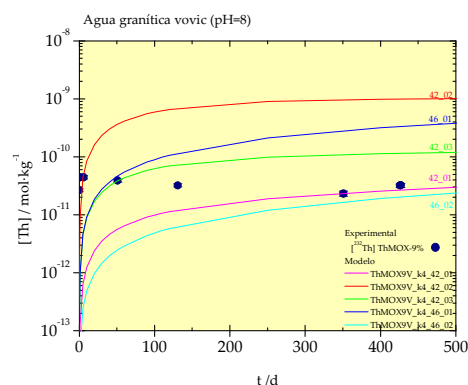


Figura 4-23 Análisis de la variación de las constantes cinéticas propuestas en la alteración de la matriz de ThO_2 en sistema abierto en medio agua granítica para una pastilla de Th/Pu MOX con un 9% de PuO_2 .

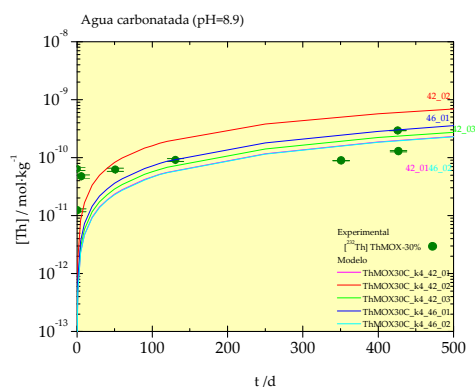


Figura 4-24 Análisis de la variación de las constantes cinéticas propuestas en la alteración de la matriz de ThO_2 en sistema abierto en medio agua carbonatada para una pastilla de Th/Pu MOX con un 30% de PuO_2 .

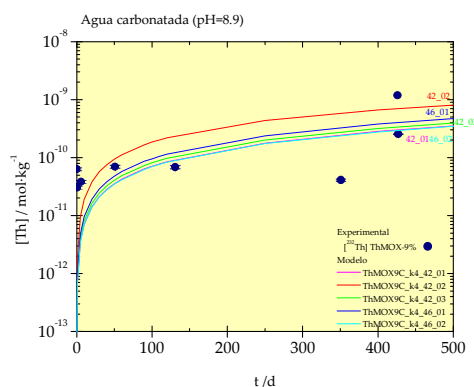


Figura 4-25 Análisis de la variación de las constantes cinéticas propuestas en la alteración de la matriz de ThO_2 en sistema abierto en medio agua carbonatada para una pastilla de Th/Pu MOX con un 9% de PuO_2 .

Aplicando los valores de las constantes y las reacciones cinéticas seleccionados, se procedió a modelar los resultados obtenidos con el Th/Pu MOX dopado con un 3% de PuO_2 e irradiado, para los mismos tres lixiviantes que se han ido utilizando a lo largo de los experimentos.

Como se ha comentado anteriormente, existe una gran dificultad experimental para determinar de forma realista y precisa el ASE, por lo que se ha elegido introducir un valor "arbitrario" del factor de rugosidad que simulará la rugosidad interna del monolito multiplicado por la superficie geométrica. Para el análisis de los datos de pastillas de Th/Pu MOX irradiado se empleará el valor de la superficie geométrica calculada para las dos caras de combustible expuestas (suponiendo que el hinchamiento de la vaina impida el contacto de los bordes con el lixivante) y se ha aplicado un factor de rugosidad λ de 3 (como en los

casos anteriores) y de 5, propuesto para el U/Th-MOX por Fillmore [279] al incluir factores como el agrietamiento del material como consecuencia del estrés térmico, los cambios microestructurales y el aumento de la porosidad por la liberación de gases ocluidos en el material. Además, se mantendrá la proporción relativa de Th en el material, en torno al 97% ya que, a pesar del quemado, se mantiene prácticamente constante.

Tabla 4-V Parámetros físicos empleados en la modelación cinética para los experimentos de lixiviación con Th/3%Pu MOX irradiado.

(Th,Pu)O ₂ -3%-IRRADIADO			
	MQ	V	C
pH	5.69	7.99	8.91
REF	E-14	E-13	E-15
Φ /mm	8.15	8.15	8.15
h /mm	1.78	1.8	1.97
m /g	0.9379	0.9484	1.0380
V /dm ³	2.3·10 ⁻⁶	2.4·10 ⁻⁶	3.2·10 ⁻⁶
ρ /mg·dm ⁻³	4.02·10 ⁵	3.90·10 ⁵	3.30·10 ⁵
Fracción en peso de Pu/(Pu+Th) / %	3.33		
ASE (2 caras)λ=3 /m ² ·g ⁻¹	3.3·10 ⁻⁴	3.3·10 ⁻⁴	3.0·10 ⁻⁴
ASE (cilindro)λ=3 / m ² ·g ⁻¹	4.8·10 ⁻⁴	4.8·10 ⁻⁴	4.5·10 ⁻⁴
ASE (2 caras)λ=5 / m ² ·g ⁻¹	5.6·10 ⁻⁴	5.5·10 ⁻⁴	5.0·10 ⁻⁴
ASE (cilindro)λ=5 / m ² ·g ⁻¹	8.0·10 ⁻⁴	7.9·10 ⁻⁴	7.5·10 ⁻⁴
V i / ml	32.35	31.0278	40.038
S/V / m ⁻¹	3.2·10 ⁻¹²	3.4·10 ⁻¹²	2.6·10 ⁻¹²
CÁLCULOS			
[ThO ₂] 2 caras λ=3	5.34·10 ⁻⁸	5.57·10 ⁻⁸	4.32·10 ⁻⁸
[ThO ₂] cilindro λ=3	7.68·10 ⁻⁸	8.03·10 ⁻⁸	6.41·10 ⁻⁸
[ThO ₂] 2 caras λ=5	8.91·10 ⁻⁸	9.29·10 ⁻⁸	7.20·10 ⁻⁸
[ThO ₂] cilindro λ=5	1.28·10 ⁻⁷	1.34·10 ⁻⁷	1.07·10 ⁻⁷

En primer lugar se muestran los resultados para la pastilla ensayada en agua ultrapura (Figura 4-26) y la aplicación del MAM empleando como datos de partida los que se recogen en la Tabla 4-V.

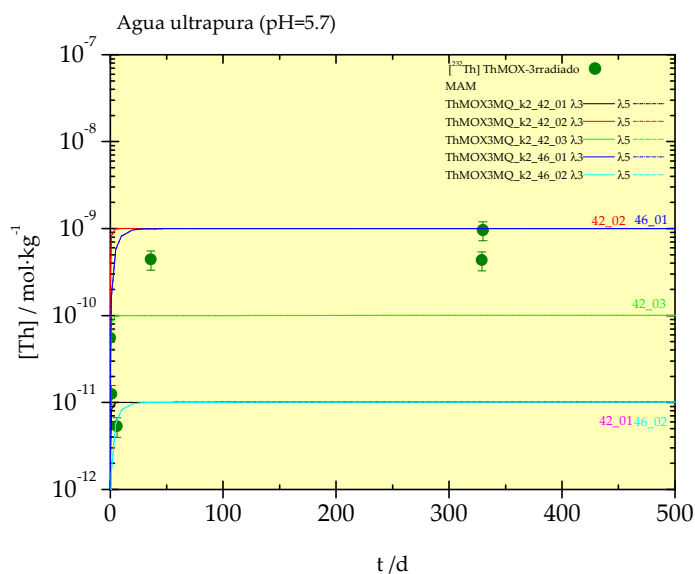


Figura 4-26 Modelo de alteración de la matriz (líneas continuas) aplicado a la lixiviación de ThO_2 en sistema abierto en agua ultrapura para una pastilla de Th/Pu MOX con un 3% de PuO_2 e irradiado (símbolos) aplicando un factor de rugosidad de λ 3 y 5.

A continuación se muestran los resultados para la pastilla de Th/Pu MOX al 3% e irradiada ensayada en agua granítica natural (Figura 4-27) según los datos de entrada y constantes que se resumen en la Tabla 8-XX.

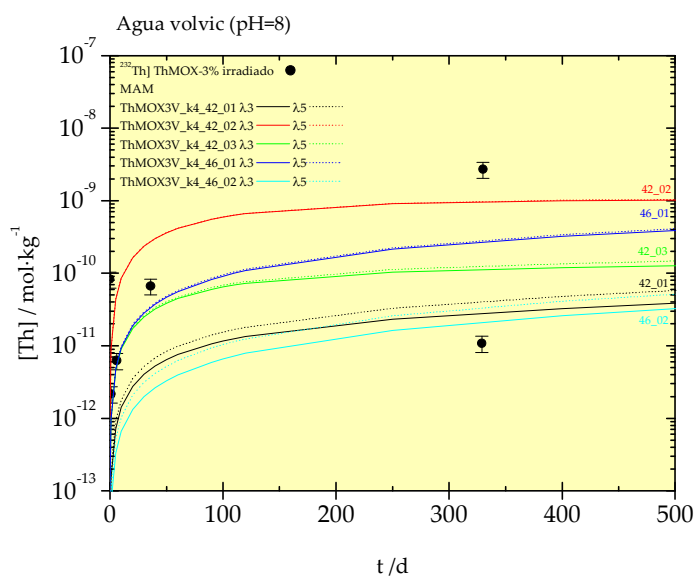


Figura 4-27 Modelo de alteración de la matriz (líneas continuas) aplicado a la lixiviación de ThO_2 en sistema abierto en agua granítica para una pastilla de Th/Pu MOX con un 3% de PuO_2 e irradiado (símbolos) aplicando un factor de rugosidad de λ 3 y 5.

Por último, se reproduce con el MAM los resultados de concentración de Th en un medio con alta concentración de carbonatos (Tabla 8-XXI).

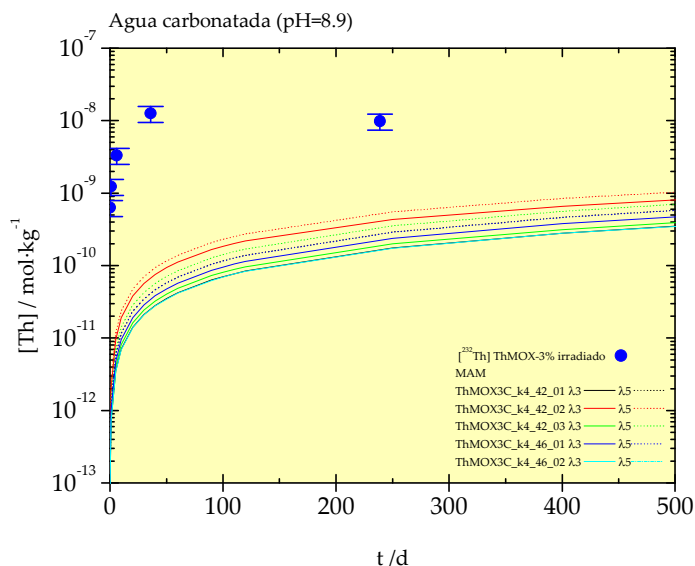


Figura 4-28 Modelo de alteración de la matriz aplicado a la lixiviación de ThO_2 en sistema abierto en medio agua 20mM NaHCO_3 + 10 mM NaCl para un pellet de Th/Pu MOX con un 3% de PuO_2 e irradiado aplicando un factor de rugosidad de $\lambda 3$ y 5.

Como se puede observar en la Figura 4-28, en este último caso en el que se representa el comportamiento del material irradiado en presencia de un medio con elevada concentración de carbonatos, existe una gran discrepancia entre los valores obtenidos mediante el modelo y los obtenidos experimentalmente. Dicha discrepancia está asociada tanto a las incertidumbres relacionadas con la morfología de la pastilla como a la propia metodología del diseño experimental, que pudiera dar lugar a procesos de concentración. Por otra parte, es probable que la presencia de coloides esté sobreestimando los valores de concentración en solución.

4.2.2 Extrapolación a las condiciones de un repositorio

Cuando se estudia el comportamiento frente a la corrosión de un determinado material, se intenta extrapolar partiendo de valores experimentales a corto plazo (días, meses o incluso algunos años) hasta los tiempos de interés para los ejercicios de evaluación (cientos de miles o millones de años en el caso de los residuos de alta actividad). En estos casos será fundamental determinar, con la mayor precisión posible, cómo varía la velocidad de corrosión en función del área superficial pues, cuanto más fieles a la realidad sean los primeros pasos del modelo, más se acercará éste a una descripción realista de lo que ocurrirá para tiempos mucho mayores [280].

Para el ejercicio de evaluación de riesgos a 10^6 años, se han tomado como referencia las hipótesis de partida descritas tanto en el proyecto SFS [281] como en la evaluación

realizada en el documento ENRESA 2000 [9], que ya ha sido aplicado previamente en el análisis de la tasa de disolución del combustible gastado UO_2 [8, 197, 238, 284]. En el escenario que se plantea no se considera a la vaina como barrera; por este motivo, en la geometría propuesta el agua rodea a una pastilla ocupando el volumen existente en el hueco combustible-vaina (Figura 4-29).

El volumen libre entre la pastilla y la vaina de Zircaloy, definido como espesor del *gap* es de $85\ \mu\text{m}$, determinará el volumen del agua subterránea en contacto con la pastilla. Además, para facilitar los cálculos, se considera que la distancia entre pastillas dentro de la varilla será del mismo orden que el hueco. En la Tabla 4-VI se indican todos los parámetros que detallan el escenario considerado para la aplicación del modelo.

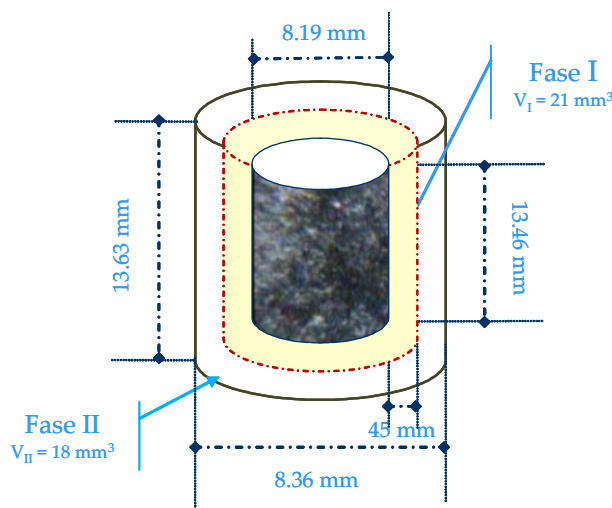


Figura 4-29 Pastilla recubierta de agua según el ejercicio de evaluación de riesgos de ENRESA [9, 282] y SFS [239, 281, 283]. Parámetros geométricos del modelo.

En este caso concreto, no se considera efecto de la tasa de dosis en la alteración del material ya que la generación de especies redox en el sistema no altera la estabilidad de la matriz ThO_2 . La estabilidad del material dependerá tanto del pH como de la composición del agua subterránea, especialmente de los carbonatos. Todas las reacciones tendrán lugar en función del número de puntos químicamente activos disponibles en la superficie de la pastilla [197].

Tabla 4-VI Parámetros del caso base: condiciones de contorno del ejercicio base de evaluación en medio granítico-bentonítico [239, 283]

Geometría	Volumen de agua	V constante Pastilla de CI
	Cilindro de pastilla	$\phi = 8.19\ \text{mm}$ $h = 13.46\ \text{mm}$
Parámetros CI	Área de superficie específica	Mínimo: $7\ \text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ Máximo: $1000\ \text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ Estudio evaluación: $70\ \text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$
	Masa	6.984 g
	Densidad de <i>puntos de coordinación</i>	$2.74\cdot 10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
	Volumen irradiado por γ	V contenedor / nº de pastillas V del gap ($3.9\ 10^{-5}\ \text{dm}^3$)
Parámetros hidráulicos	Coeficiente Difusión	0
	Porosidad	0
	Tiempo de residencia	Sistema cuasi-cerrado (tanque de mezcla)
Formación de fases	<i>No se tiene en cuenta en MAM</i>	Precipitación de radionucleídos

		Sin efectos de pasivación
Reacciones cinéticas	Agua	Tabla 4-VII
	Carbonato	
	Cloro	
	Oxidación Matriz	Sin efecto

Tabla 4-VII Evolución de la composición química para el caso base [285].

tiempo/ años	pH	$\text{HCO}_3^- / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\text{Cl}^- / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1000	6.71	$1.75 \cdot 10^{-3}$	$9.28 \cdot 10^{-2}$
2500	6.74	$2.09 \cdot 10^{-3}$	$8.11 \cdot 10^{-2}$
5000	6.78	$2.55 \cdot 10^{-3}$	$6.48 \cdot 10^{-2}$
10000	6.82	$3.21 \cdot 10^{-3}$	$4.15 \cdot 10^{-2}$
25000	7.29	$4.48 \cdot 10^{-3}$	$1.11 \cdot 10^{-2}$
50000	8.18	$5.14 \cdot 10^{-3}$	$1.52 \cdot 10^{-3}$
100000	8.53	$5.28 \cdot 10^{-3}$	$4.07 \cdot 10^{-4}$
500000	8.56	$5.28 \cdot 10^{-3}$	$3.95 \cdot 10^{-4}$

A partir del análisis de sensibilidad realizado y discutido en el apartado 4.2.1, se proponen las constantes cinéticas de alteración de la matriz del ThO_2 (Tabla 2-XV), cuyo resumen se presenta en la Figura 4-30. Esto permite, mediante el modelo propuesto, obtener una evolución del proceso de alteración de la matriz en las condiciones del repositorio [9].

Los resultados obtenidos mediante la aplicación del modelo se muestran en la Figura 4-31; en ella se representa la evolución del porcentaje de masa alterada de pastilla en las condiciones del caso base referencia en medio granítico [9] y, empleando un valor de rugosidad conservador de 5.

Como se ha comentado de manera reiterada en esta memoria, la matriz de Th es una matriz inerte, hecho que parece estar en concordancia con los resultados experimentales obtenidos que indican que, en el caso de considerar un repositorio granítico, sólo se alterará el 0.09% de la masa inicial transcurridos 10^6 años. En estos cálculos se ha incluido como dato de entrada, el valor experimental obtenido de puntos de coordinación superficiales de ThO_2 (polvo) en el apartado 3.2.3. Dicho valor fue de 4 puntos de coordinación $\cdot \text{nm}^{-2}$.

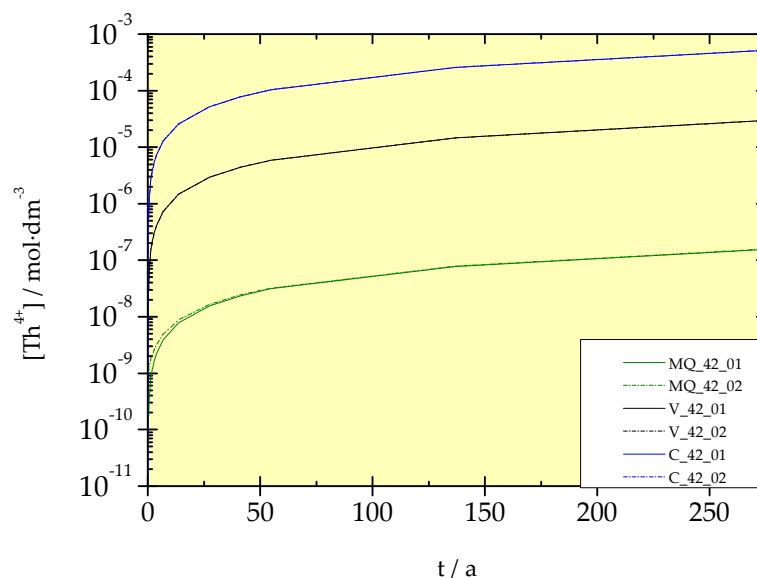


Figura 4-30 Evolución de la $[Th^{4+}]$ en disolución para los tres medios considerados en este estudio, agua desionizada, agua granítica y agua con alto contenido en carbonatos.

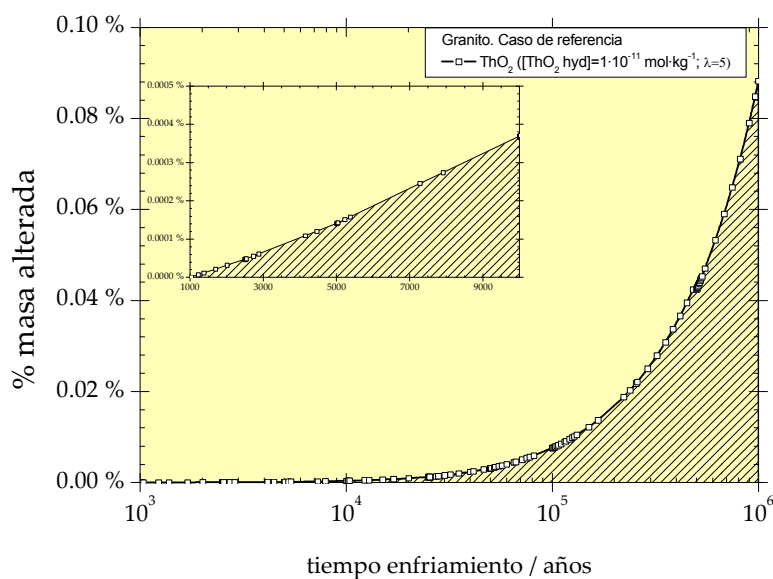


Figura 4-31 Evolución de la alteración de una pastilla de ThO_2 en el caso base de referencia de granito utilizando cálculos geométricos de ASE y una rugosidad sobreestimada de 5.

La cantidad de pastilla alterada aumenta paulatinamente debido principalmente a un ligero cambio en la composición química del agua subterránea considerada, en la que se considera un aumento de la concentración de carbonatos y del pH como las principales fuentes que participan en la alteración. Atendiendo a estos resultados y teniendo cuenta que se presupone un valor de ASE sobreestimado, lo previsible, en el caso de emplear valores reales de ASE es que esta alteración sea incluso inferior.

En la Figura 4-32 se muestra la evolución de la tasa de alteración, en las condiciones del caso base referencia tipo granito, para una pastilla de ThO_2 .

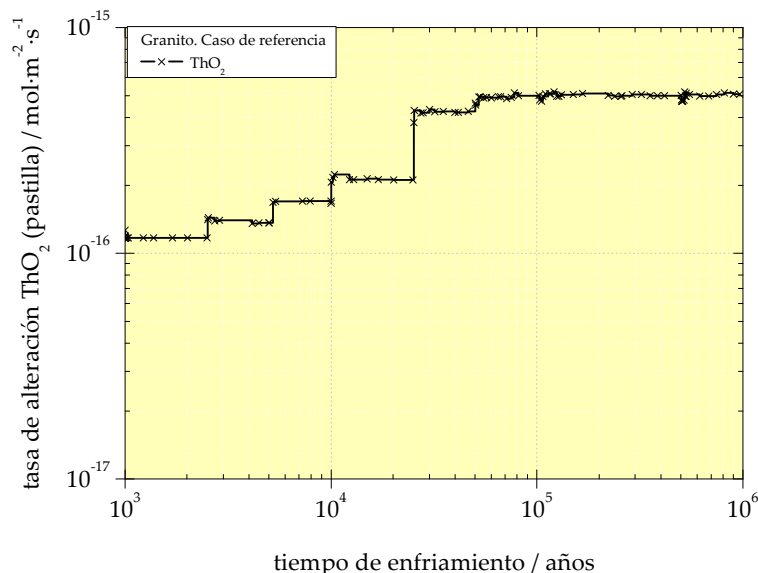


Figura 4-32 Tasa de alteración de una pastilla de ThO_2 en el caso base de referencia de granito utilizando cálculos geométricos de ASE y una rugosidad sobreestimada de 5.

Si se comparan los resultados con los ejercicios de estabilidad publicados en la bibliografía aplicando la misma metodología para el UO_2 (Figura 4-33 y Figura 4-34) se deduce que el ThO_2 muestra una mayor estabilidad a largo plazo que el UO_2 . En el caso de la masa alterada a 10^6 años es tres órdenes de magnitud inferior para la matriz de ThO_2 comparada con el UO_2 . No obstante, el valor de puntos de coordinación empleado para el UO_2 es dos órdenes de magnitud superior al del ThO_2 ($165 \text{ puntos de coordinación} \cdot \text{nm}^{-2}$). Adicionalmente, la tasa de dosis emitida por el combustible produce localmente especies radiolíticas oxidantes a las que el UO_2 es sensible [267]. Por tanto, es posible deducir que la lixiviación de otros elementos (bien Pu o AM) que se encuentren embebidos en la matriz de toria sea inferior que para el caso de la urania.

A partir del estudio realizado y extrapolando a las condiciones de un repositorio, se puede resaltar que las nuevas ecuaciones cinéticas de alteración de la matriz de ThO_2 propuestas e incluidas en el MAM (modificando las inicialmente propuestas para el UO_2) han permitido reproducir los resultados experimentales obtenidos en esta memoria de investigación, a escala de laboratorio, en diferentes experimentos de lixiviación con medios y materiales diferentes. Estas ecuaciones se han aplicado en un ejercicio de estabilidad a largo plazo, para un caso general de una pastilla de ThO_2 almacenada en un almacén geológico profundo, aplicando un factor de rugosidad conservador de 5.

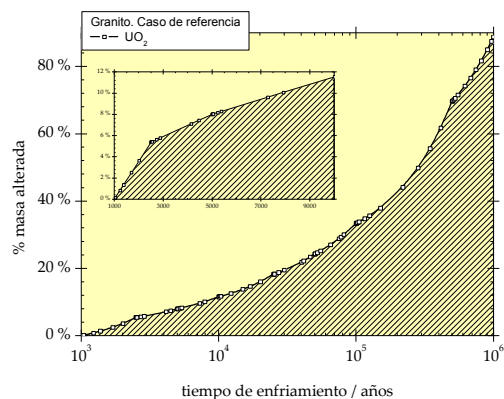


Figura 4-33 Evolución del porcentaje de alteración de una pastilla de UO_2 en el caso base de referencia de granito [8]

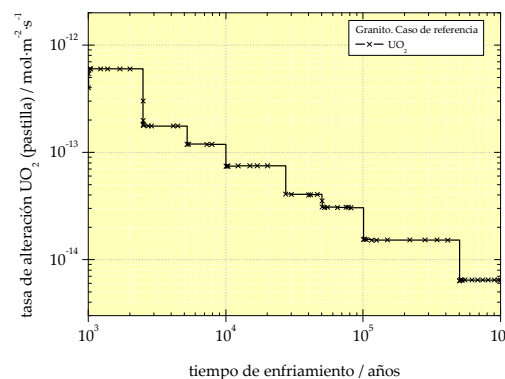


Figura 4-34 Evolución de la tasa de alteración de una pastilla de UO_2 en el caso base de referencia de granito [8]

Desde un punto de vista de análisis de riesgos de un repositorio en el que se almacenen CI base ThO_2 o bien, RRAA base ThO_2 (como matriz de acondicionamiento de AM), los nuevos datos aportados en esta memoria, empleando el modelo cinético de alteración de la matriz y aplicados en las mismas condiciones de contorno que para UO_2 , demuestran que, la matriz de ThO_2 es mucho más estable a largo plazo en el entorno considerado.

Para realizar una aproximación más realista al sistema, sería necesario considerar en los ejercicios de evaluación de riesgos la posible variación del parámetro ASE al cabo de 10^6 años.

5 Conclusions

This PhD thesis has been focused on studying several important issues related to the stability of ThO₂ type matrices that can be used firstly in nuclear power plants for Pu or MA incineration and also immobilizing matrix for Pu and MA in a waste disposal.

The scope of this work has also included dissolution processes of ThO₂ based fuels, PuO₂ and CeO₂. For this purpose, a literature review was given on the status of Pu and MA in MOX fuel technologies. An overview about solubility features of CeO₂, ThO₂ and PuO₂, as well as the most challenging issues to be tackled in the study of each them. One proposed approach on how to deal with long term stability is by using models like the Matrix Alteration Model on “inert” matrices under disposal conditions.

From the literature review, it is found that leaching behavior under groundwater conditions still remains unclear. There are still a lot of open questions on the dissolution and speciation mechanisms, possible colloidal formation and precipitation of secondary phases, which are all critical in affecting radionuclides release from spent fuel. The basis of understanding these phenomena is the behavior of the matrix. For this reason, a series of batch dissolution experiments in different aqueous media were performed, and modelling of these experimental results was carried out. The experiments were designed under low oxygen concentration. CeO₂ was used as a candidate of IMF. Thoria based fuels were studied by using ThO₂, Th/Pu MOX and irradiated Th/Pu MOX doped with 3% of PuO₂. Leaching assays was performed to gain knowledge of stability in granitic environments:

- Surface density of sites reactive to protons has been studied for ThO₂ and CeO₂. The reactive site density has been performed through SSA measurements attached to potentiometric titrations in CO₂-free atmosphere assuming a flat surface. New experimental value of coordination sites has been provided and carried out. Results are listed in Table 5-I

Table 5-I Characterization of CeO₂ and ThO₂ powder materials and surface site density determined experimentally.

Material	Particle size / μm	SSA (BET) / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Sites / $\cdot\text{nm}^{-2}$
CeO ₂	8.51 (Al) 19.1 (AA)	1.1 (Al) 5.9 (AA)	3-5
ThO ₂	4.45	3.2-8.3	2-5

- Batch leaching experiments have been carried out under inert atmosphere to determine the influence of natural complex system on CeO₂ and ThO₂ dissolution. Overall, it has been demonstrated that ThO₂ is highly resistant to dissolution at near neutral to basic pH conditions under oxic and anoxic conditions and no dependence on redox environment.

- Results of CeO_2 (powder and pellet) leaching tests, indicated that this ceramic oxide exhibits high chemical durability at near-neutral to alkaline pH. Negligible differences on cerium concentration have been detected for CeO_2 (powder or pellet) in granitic natural water and high carbonated media. Quite the contrary, a higher concentration of dissolved cerium has been found in ultrapure water with CeO_2 , almost two orders of magnitude higher for powder than pellet.
- Comparing the Ce concentration with the theoretical solubility curve, it can be noted that lower pH promotes Ce^{3+} dissolution. Ceria is a well-known oxide with a very low solid solubility. Cerium can exist in two oxidation states, Ce(III) and Ce(IV). Solubility for Ce(III) in aqueous solution is greater than Ce(IV). The reducing conditions and pH~6 could contribute in some extent to reduce Ce(IV) to Ce(III) and thus, it is solubilized. So far, it has not been possible to performed XPS analysis and ICP-MS speciation to corroborate this hypothesis.
- Normalized dissolution rates have been calculated for CeO_2 depending on the pH, bicarbonate concentration and other complexing agents. Higher carbonate or complexing agents content in the media have no significant effect on dissolution rate for both pellet and powder. However, it is substantially increased for CeO_2 powder in ultrapure water. A possible explanation has been mentioned in the previous paragraph.
- Evolution of Th concentration in batch experiments with ThO_2 (powder), under inert atmosphere and three different aqueous media, shows the same trend in all the evaluated systems. The leachability of Th is favoured by the presence of carbonates. In high carbonated media ($2 \cdot 10^{-2} \text{ M HCO}_3^-$) differences on Th concentration have been observed between filtered and ultrafiltered samples which is important because it means that colloid formation is taking place. There is no influence of the O/M ratio on the results because ThO_2 has only one oxidation state, hence, no oxidative dissolution takes place. Differences observed in leaching tests would be just due to the composition of the solution.
- Experimental solubility data of ThO_2 (cr) obtained in near-neutral to alkaline conditions exceed those values from thermodynamic calculations corresponding to an amorphous solid. These solubility results are consistent with a non-detectable amorphous surface phase $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ which controls the steady state concentration [147] that is found to be irreversible [156].
- The presence of polynuclear species is unlikely at working pH in the ultrapure water experiments, due to low Th solubility, and the most likely species would be Th^{4+} and hydroxylated species (ThOH^{3+} , $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Th}(\text{OH})_3^{+}$...) even oxy-hydroxides precipitation [158].
- Carbonates have been confirmed to play a key role on Th dissolution forming moderately strong complexes of Th and thus, increasing the [Th]. The dissolved bicarbonates in natural waters from mineral weathering are a critical parameter, mentioned by other authors, for predicting the solubility/transport of Th(IV) and other An(IV) in a deep underground repository. The higher the pH, the higher concentration of bicarbonates in groundwater. The formation of

strong Th(VI)-carbonate and Th(IV)-hydroxide carbonate complexes stabilizes Th(VI) in solution [286].

- Dissolution rates of ThO₂ (powder) have been found to be higher for carbonated leaching media. The trend in all studied solutions is similar, firstly a fast dissolution followed by a stabilization of the leaching rate.

Sol-gel route has been used for pellet production of ThO₂, ThO₂ doped Pu oxide (Th, Pu)O₂ 3%, 9% and 30% w/o Pu and PuO₂. Surface and crystallographic characterization showed a homogeneous distribution of both elements in the solid phase.

- It is assumed that most of the radionuclides generated in the fuel which are bound to the matrix are released congruently with the dissolution of the matrix [143]. One of the main questions to be answered concerns the verification (or not) of the congruence dissolution with solid solutions containing tetravalent An.
- From the leaching tests performed with unirradiated Th/Pu MOX pellets doped with 9% and 30% w/o of Pu it was concluded that the dissolution rate of Th does not seem to be affected by the Pu content. However, higher percentages of Pu increase its concentration in solution over analyzed times. This increase could be related to radiolytic fields produced in the interaction between radiation and water; water radiolysis would increase locally oxidizing conditions. Relative Th concentration in solution appears to be maintained in the range of 10^{-11} - $1.1 \cdot 10^{-10}$ M and aqueous leachant (i.e. pH, I or complexing species) seems to have no or little influence on Th behavior. This is not the case of Pu, whose concentration increases with increasing pH.

In order to predict long term alteration of Th based fuels, three new equation and kinetic constants have been proposed by using the Matrix Alteration Model.

- Experimental results involving ThO₂ dissolution have been compared to MAM predictions, with generally good fit.
- The Matrix Alteration Model (MAM) was used to calculate time-dependent concentrations of Th. Extrapolation was performed by using the MAM over the period from 10³ years (assuming a waste container failure) to 10⁶ years (from repository closure end time, that corresponds to a decreased heat and radiotoxicity levels to the environment). The geochemical evolution of the contacting granitic groundwater has been taken into account. The reference geometry consists of a thorium pellet surrounded by a gap full of water. Alpha dose rate evolution has not been taken into account in this case due to the redox insensitivity of Th(IV). The comparative extrapolation analysis of the ThO₂ alteration rate with those published relative to UO₂ spent fuel by Quiñones et al. [8] indicates lower dissolution rate at long times in case of Th matrix fuel. The MAM supports the expected results. Local oxidizing conditions are expected due to water radiolysis which entails the oxidation of the uranium matrix. Also aqueous ligands in groundwater are able to form strong complexes

with its major component, which will favour the leachability of U. Oxidizing conditions are not a concern in case of ThO₂.

The data described in this work contributes to improve the knowledge of Th solubility in natural systems.

In conclusion, to paraphrase Grauer [287], "a model computation cannot say how things are or how things will be but only how things could be subject to given simplifying assumptions"; consequently, it is a useful tool that provides an approaching way to go further in the knowledge of long term systems.

Conclusiones

El alcance de este trabajo de investigación abarca tanto el estudio de algunos de los parámetros más importantes que afectan a la estabilidad de las matrices tipo ThO_2 que pueden ser utilizadas tanto para incinerar Pu y AM en reactores nucleares como para su posterior gestión como residuo en forma de matriz estable para inmovilizar Pu, AM y PF de manera que asegure los parámetros de seguridad de un futuro almacén (AGP).

En esta memoria se presentan los estudios de disolución con combustibles basados en el ThO_2 , así como con PuO_2 y CeO_2 . Previamente se ha realizado un estado del arte sobre el estado actual de las tecnologías asociadas a los combustibles tipo MOX para quemar Pu y AM. Se ha aportado una visión general sobre las características de solubilidad de CeO_2 , ThO_2 y PuO_2 , así como de los aspectos más complicados para abordar el estudio de cada uno de estos materiales. Para hacer frente a los estudios de estabilidad a largo plazo de las matrices "inertes", se ha propuesto el uso de modelos como el Modelo de Alteración de la Matriz (MAM) en condiciones de almacén a largo plazo.

A partir la revisión bibliográfica sobre el comportamiento frente a la lixiviación en condiciones de repositorio, se concluye que aún quedan aspectos en los que es necesario profundizar. Todavía existen muchas preguntas sin respuesta sobre los mecanismos de disolución y de especiación, la formación de coloides o la precipitación de fases secundarias, todos ellos, parámetros críticos que afectan a la liberación de radionucleídos del combustible gastado. La base fundamental y más "simple" para comprender estos fenómenos es el comportamiento de la matriz. Por esta razón, se han diseñado una serie de experimentos de disolución estáticos en diferentes medios acuosos, cuyos resultados experimentales han sido comparados con valores obtenidos a partir del cálculo con modelos geoquímicos. Los experimentos fueron implementados en atmósferas con baja concentración de oxígeno. En primer lugar, se caracterizó y ensayó la ceria (CeO_2) como un cerámico candidato a funcionar como matriz inerte. Los combustibles basados en la toria fueron estudiados utilizando ThO_2 , Th/Pu MOX (dopado con un 9 y un 30% de PuO_2) y Th/Pu MOX (dopado con 3% de PuO_2) irradiado. Todos estos ensayos de lixiviación se llevaron a cabo con un objetivo definido, aportar nuevos datos que permitan mejorar el conocimiento en relación al comportamiento y estabilidad de estos materiales en entornos "reales" que simulen un almacén.

Los resultados experimentales presentados en esta memoria de investigación demuestran que se han alcanzado todos los objetivos inicialmente se planteados. Las conclusiones más relevantes de esta memoria de investigación son las siguientes:

- Se ha determinado la densidad de puntos reactivos de coordinación superficiales del ThO_2 y del CeO_2 . Estas medidas se han obtenido mediante la puesta a punto de valoraciones potenciométricas de sólidos (suponiendo una superficie plana) y con el valor medido de la superficie específica BET con N_2 .

Se han aportado nuevos valores experimentales de puntos de coordinación cuyos valores se muestran a continuación Tabla 5-I. No ha sido posible la determinación de un valor de densidad de puntos de coordinación en el CeO_2 sinterizado debido a que la técnica precisa de una superficie en contacto con el medio.

Tabla 5-I Caracterización del CeO_2 y ThO_2 en forma pulverulenta incluidos los valores experimentales de puntos de coordinación.

Material	Tamaño de partícula / μm	ASE (BET) / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Puntos de coordinación $\cdot\text{nm}^{-2}$
CeO_2	8.51 (Al) 19.1 (AA)	1.1 (Al) 5.9 (AA)	3-5
ThO_2	4.45	3.2-8.3	2-5

- Se han desarrollado experimentos de lixiviación estáticos sin renovación del lixivante en atmósfera inerte para determinar la influencia de medios acuosos con diferentes composiciones para el CeO_2 (polvo y pastilla) y ThO_2 (polvo). En general, se ha demostrado que ThO_2 es una matriz con una elevada resistencia a la corrosión a pH comprendidos entre neutro y básico tanto en condiciones en presencia como ausencia de oxígeno y no presenta ninguna dependencia con las condiciones redox del sistema.
- Los resultados obtenidos de los experimentos de lixiviación con CeO_2 (polvo y pastilla), indicaron que se trata de un óxido cerámico con una elevada durabilidad química a pH neutro-básico. Las diferencias de concentración de Ce observadas en los experimentos con CeO_2 (polvo o pastilla) en agua granítica natural y en agua con alta concentración de carbonatos son despreciables. Por el contrario, para el CeO_2 ensayado en agua ultrapura, las concentraciones de Ce determinadas en disolución para material en forma de polvo fueron cerca de dos órdenes de magnitud superiores que para la pastilla.
- Al comparar los resultados experimentales de concentración de Ce en solución con las curvas de solubilidad teóricas, se observa como a pH ácido aumenta la solubilidad del Ce^{3+} . La ceria es conocida por tener una muy baja solubilidad, sin embargo el Ce presenta dos estados de oxidación, Ce(III) y Ce(IV). La solubilidad del Ce(III) en medio acuoso es mayor que la del Ce(IV). Las condiciones reductoras de la atmósfera inerte junto con un pH ~ 6 podrían contribuir a reducir en cierta medida el Ce(IV) a Ce(III) y, por tanto, a aumentar su solubilidad. Hasta la fecha, no ha sido posible corroborar estas hipótesis a través del análisis mediante XPS o especiación por ICP-MS.
- Se han determinado las velocidades de disolución normalizadas para el CeO_2 en función de las condiciones del medio (pH, concentración de bicarbonato y otros ligandos complejantes). Se ha observado que, para los sistemas estudiados, un mayor contenido en carbonatos u otros ligandos no contribuye a alterar la velocidad de disolución tanto si trata de material en forma de polvo como pastilla sinterizada. Sin embargo, sí que se han observado valores significativamente mayores para el CeO_2 (polvo) lixiviado en agua ultrapura. La

posible explicación a este hecho está directamente relacionada con lo explicado en el párrafo anterior.

- La evolución de la concentración de Th en disolución para los ensayos con ThO_2 (polvo), en condiciones anóxicas y utilizando tres agentes lixiviantes con diferentes composiciones, mostró la misma tendencia general para los tres lixiviantes. La lixiviación del Th se ve favorecida por la presencia de carbonatos. Se han detectado diferencias apreciables de concentración de Th entre las muestras filtradas y ultrafiltradas cuando el lixiviente contenía una alta concentración de carbonatos. Esta evidencia es importante y puede estar apuntando a la formación de partículas coloidales que son retenidas cuando las muestras son ultrafiltradas. En el caso del ThO_2 no existe influencia de la relación O/M en la estabilidad acuosa ya que el Th solo posee un estado de oxidación, Th(IV). Por tanto no es posible que tengan lugar procesos de disolución oxidativa como ocurre con el UO_2 . Las diferencias observadas en la estabilidad del material se deben exclusivamente a procesos de intercambio de componentes del sólido con el líquido, en los que la composición de este último afectará drásticamente a una mayor o menor solubilidad del Th.
- Los resultados experimentales de solubilidad del $\text{ThO}_2(\text{cr})$ obtenidos a pH neutro-básico superan los valores obtenidos a partir de cálculos termodinámicos asociados a una fase amorfa. Estos resultados experimentales pueden ser debidos a la formación de cantidades no detectadas de $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ sobre la superficie del sólido cristalino. Esta fase será la que controle la concentración en estado estacionario [147] y de manera irreversible [156].
- Para los pH de trabajo empleados en los experimentos en agua ultrapura, la presencia de especies polinucleares es improbable, ya que en dichas condiciones la solubilidad del Th es baja y las especies más probables serían Th^{4+} sin hidrolizar, y especies hidroxiladas (ThOH^{3+} , $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Th}(\text{OH})_3^{+}$...) incluso la precipitación de oxi-hidróxidos [158].
- Se ha confirmado el papel fundamental que juegan los carbonatos en la disolución del Th, formando complejos relativamente fuertes que, en concentraciones altas incrementan la disolución del Th. Estos carbonatos, presentes en las aguas naturales son un parámetro, ya mencionado por otros autores, fundamental en la predicción de la solubilidad/transporte del Th(IV) y otros actínidos tetravalentes especialmente a pH muy alcalinos en condiciones de repositorio. Cuanto mayor sea el pH, mayor será la concentración de carbonatos presentes en el medio. La formación de complejos fuertes Th(IV)-carbonato y Th(IV)-hidroxo-carbonato estabiliza la presencia de Th(IV) en solución [286].
- Las velocidades de disolución normalizadas calculadas a partir de la concentración de Th en solución para el ThO_2 (polvo) fueron mayores para lixiviantes que contenían carbonatos. La tendencia general en todos los casos fue similar, una disolución inicial rápida asociada a un control cinético, seguida

de una estabilización de la velocidad de lixiviación relacionada con procesos de solubilidad termodinámica.

Las pastillas de ThO₂ y Th/Pu MOX dopadas con óxido de Pu con un 3%, un 9% y un 30 % w/o Pu y PuO₂ fueron obtenidas a partir de la ruta sol-gel. La caracterización superficial y cristalográfica mostró una distribución homogénea de ambos elementos en la fase sólida.

- En general, se asume que la mayoría de los radionucleídos generados en el combustible embebidos en la matriz se liberan de forma congruente con la disolución de ésta [143]. Una de las principales cuestiones a responder está relacionado con la argumentación, a favor o en contra, de una disolución congruente en soluciones sólidas que contienen An(IV).
- De los ensayos de lixiviación realizados con las pastillas de (Th,Pu)O₂ sin irradiar con un 9% y un 30 % w/o Pu se puede concluir que, la velocidad de disolución del Th parece no verse afectada por el contenido de Pu. Sin embargo, la presencia de un mayor % de Pu en el material sí que aumentaría la concentración en solución de dicho elemento a lo largo de los tiempos de ensayo. Esto puede relacionarse con la presencia de campos radiolíticos (radiación emitida por el propio material) que se producen en la interacción entre la radiación y el agua; esta interacción contribuye a un aumento local de las condiciones oxidantes. Por otro lado, con respecto a la concentración de Th en solución, para los tiempos de ensayo, ésta se mantiene en un rango de 10^{-11} - $1.1 \cdot 10^{-10}$ M sin apreciarse, aparentemente, efecto alguno del medio (pH, I o especies presentes en el sistema) en el comportamiento de dicho elemento. No sucede lo mismo para el caso del Pu, cuya concentración aumenta al aumentar el pH.

Para predecir el comportamiento frente a la alteración a largo plazo de los combustibles basados en el Th, se han propuestos tres reacciones nuevas con sus correspondientes constantes cinéticas empleando como herramienta de cálculo el Modelo de Alteración de la Matriz (MAM).

- Se han comparado los resultados de disolución experimentales obtenidos con el ThO₂ con los cálculos predictivos del MAM, observándose en general una buena concordancia entre ambos.
- Se ha empleado el MAM para elucidar la evolución de la concentración de Th con el tiempo. La extrapolación se ha realizado para unos tiempos de cálculo comprendidos entre 10³ años (cuando se prevé un fallo en las barreras, especialmente en el contenedor) y 10⁶ años (tiempo previsto de cierre del repositorio, que coincide con la disminución del calor y de la radiotoxicidad a niveles de la naturaleza). También ha sido tenida en cuenta la evolución geoquímica del sistema acuoso en contacto con el residuo. La geometría en el caso de referencia consiste en una pastilla rodeada por un espacio de agua que comprende la zona combustible-vaina equivalente al espacio pastilla-pastilla). La evolución de la dosis alfa no ha sido preciso considerarla en el caso del

Th(IV), ya que al tratarse de un elemento no sensible a las condiciones redox del sistema, no se verá afectado por la formación de especies radiolíticas. El análisis comparativo entre la extrapolación de la tasa de alteración del ThO₂ con los cálculos publicados para el combustible gastado tipo UO₂ por Quiñones et al. [8] indican una menor velocidad de disolución para los tiempos indicados en el caso de la matriz de Th. Por tanto, el MAM corrobora los resultados esperados. En el caso de la matriz de U, las condiciones localmente oxidantes como consecuencia de la radiólisis del agua, producirán la oxidación de la matriz. Además, la presencia de ligandos en el agua granitobentonítica contribuirán a su disolución mediante la formación de complejos fuertes. Para el ThO₂, el aumento de las condiciones oxidantes no constituye un problema para el Th(IV).

Se ha demostrado experimentalmente que el ThO₂ es una matriz candidata tanto para la transmutación de radionucleídos como su posterior almacén definitivo en un repositorio. .

Finalmente, parafraseando a Grauer [287], “un modelo de cálculo no puede decir cómo son las cosas o cómo serán, sino únicamente cómo podrían ser las cosas sujetas a unas hipótesis simples de partida”. Por tanto, los modelos son una herramienta útil que aporta una aproximación al conocimiento de sistemas a largo plazo.

6 Líneas futuras de investigación

Para completar este estudio, sería imprescindible continuar con la caracterización post-lixiviación de las muestras ensayadas; de forma complementaria, sería conveniente aportar nuevos datos relacionados con puntos de reactividad superficial de los óxidos de AM que integran los RRAA.

A partir de la revisión bibliográfica y de los resultados obtenidos con las matrices de ThO_2 y CeO_2 en su empleo para quemar Pu, se deduce la necesidad de ampliar el conocimiento en las siguientes áreas:

- Estudios de lixiviación dinámicos de estas matrices. Permitirán definir de manera más precisa los valores de las constantes introducidas en el modelo propuesto en esta memoria de investigación.
- ¿qué grado permite la estructura de la matriz incorporar actínidos? Pues cuanto mayor sea la concentración de actínidos que permita alojar, menor será el volumen de residuos a gestionar.
- Incrementar la cantidad de Pu dopante en la matriz antes de ser irradiada y comprobar la estabilidad de dicho material en entornos acuosos que simulen las condiciones de un repositorio.
- Incrementar el grado de quemado de este tipo de combustibles hasta alcanzar valores similares a los que actualmente se alcanzan con el UO_2 , es decir, cercanos a los 60 MWd/kg U
- Valorar la estabilidad de estas matrices cuando se dopan e irradian con otros AM, como el AmO_2 .
- Capacidad de retención de las matrices de ThO_2 y CeO_2 para inmovilizar PF en un almacén.
- Aplicar a los estudios de solubilidad técnicas de identificación avanzadas para la especiación de actínidos en entornos acuosos como la espectroscopía Raman o EXAFS.
- Aplicar nuevas metodologías teóricas que permitan conocer la reactividad de óxidos de actínidos como aproximaciones ab-initio de orbitales moleculares o la teoría DFT (density functional theory).

7 Referencias

- [1] IAEA, *Status of minor actinide fuel development* vol. NF-T-4.6. Vienna, Austria: International Atomic Energy Agency, 2009.
- [2] SNETP, "Strategic Research Agenda - Annex. Thorium cycles and Thorium as a nuclear fuel component," Sustainable Nuclear Energy Technology Platform 2011.
- [3] IAEA, *Viability of inert matrix fuel in reducing plutonium amounts in reactors* vol. IAEA-TECDOC-1516. Vienna, Austria, 2006.
- [4] IAEA, *Thorium Fuel Cycle - Potential Benefits and Challenges*. Vienna, Austria, 2005.
- [5] D. Horlait, N. Clavier, S. Szenknect, N. Dacheux, and V. Dubois, "Dissolution of Cerium(IV)-Lanthanide(III) Oxides: Comparative Effect of Chemical Composition, Temperature, and Acidity," *Inorganic Chemistry*, vol. 51, pp. 3868-3878, 2012.
- [6] L. Z. Evins, P. Juhola, and M. Vähänen, "REDUPP. Final Report," Posiva 2014.
- [7] L. Claparede, N. Clavier, N. Dacheux, P. Moisy, R. Podor, and J. Ravaux, "Influence of Crystallization State and Microstructure on the Chemical Durability of Cerium-Neodymium Mixed Oxides," *Inorganic chemistry*, vol. 50, pp. 9059-9072, 2011.
- [8] J. Quiñones, E. Iglesias, A. Martínez Esparza, J. Merino, E. Cera, J. Bruno, *et al.*, "Modelling of the spent fuel dissolution rate evolution for repository conditions. Matrix Alteration Model results and sensitivity analysis," in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIX*. vol. 932, P. V. Iseghem, Ed., ed: Material Research Society., 2006, pp. 433-440.
- [9] ENRESA, "ENRESA 2000. Evaluación del comportamiento y de la seguridad de un almacenamiento de combustible gastado en una formación granítica," ENRESA, Madrid 49-1PP-M-15-01 Rev. 0, 2001.
- [10] "Slow processes in close-to-equilibrium conditions for radionuclides in water/solid systems of relevance to nuclear waste management. Final project workshop proceedings. FP7-269688," in *3rd Annual Workshop Proceedings - 7th EC FP - SKIN project*, Barcelona, Spain, 2013
- [11] M. Titov, "Characterisation and final disposal behaviour of thorium-based fuel kernels in aqueous phases," *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, Jülich 2005.
- [12] C. Degueldre and T. Yamashita, "Inert matrix fuel strategies in the nuclear fuel cycle: the status of the initiative efforts at the 8th Inert Matrix Fuel Workshop," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 319, pp. 1-5, 2003.
- [13] MITYC, "Sixth General Radioactive Waste Plan," Ministry of Industry, Tourism and Commerce., Madrid 23 de Junio 2006.
- [14] EC, *Thorium as a waste management option* vol. EUR 19142. Luxembourg, 2000.
- [15] R. C. Ewing, "Ceramic matrices for plutonium disposition," *Progress in Nuclear Energy*, vol. 49, pp. 635-643, 2007.
- [16] IAEA. www.iaea.org.
- [17] (2014). *World Nuclear Association*. Available: <http://www.world-nuclear.org>

- [18] *Nuclear Energy Encyclopedia: Science, Technology, and Applications*: John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- [19] IAEA, "Current Trends in Nuclear Fuel for Power Reactors.," presented at the 51st IAEA General Conference, Vienna, 2007.
- [20] E. Commision. (2014). *European Research & Innovation* (<http://ec.europa.eu/research/>).
- [21] CSN. *Centrales Nucleares*. Available: www.csn.es
- [22] *Energía Nuclear: La gestión del combustible usado*. Madrid. Spain: Congreso de los Diputados, 2011.
- [23] J. Astudillo Pastor, *El almacenamiento geológico profundo de los residuos radiactivos de alta actividad. Principios básicos y tecnología.*: ENRESA, S.A., 2001.
- [24] OCDE/NEA, *Advanced Nuclear Fuel Cycles and Radioactive Waste Managment* vol. 5990. Paris: NEA, 2006.
- [25] D. Greneche and e. al., *RED-IMPACT. Impact of partitioning, transmutation and waste reduction technologies on the final nuclear waste disposal. Synthesis report* vol. 15. Germany: Forschungszentrum Juelich GmbH, 2008.
- [26] OCDE/NEA, *Potential Benefits and Impacts of Advanced Nuclear Fuel Cycles with Actinide Partitioning and Transmutation No 6894*. Paris: OECD, Nuclear Energy Agency (NEA), 2011.
- [27] A. Fernandez, R. J. M. Konings, J. Somers, and D. Haas, "Fabrication of CERamic-CERamic composites pellets for the transmutation of actinides," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 22, pp. 119-121, 2003.
- [28] D. Barrier, A. A. Bukaemskiy, and G. Modolo, "Thoria, a quasi-inert matrix for actinides dispositions," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 352, pp. 357-364, 2006.
- [29] IAEA, *Implications of Partitioning and Transmutation in Radioactive Waste Management* vol. Technical Reports Series 435. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2004
- [30] S. Gordelier, C. Nordborg, and C. Pescatore, "International peer reviews and radioactive waste management in France," *Facts and opinions, NEA News*, vol. 24.1, pp. 7-10, 2006.
- [31] IAEA, "Treaty on the Non-Proliferation of nuclear weapons," ed, 1970.
- [32] IPFM, "Global Fissile Material Report 2013. Increasing Transparency of Nuclear Warhead and Fissile Material Stocks as a Step toward Disarmament," International Panel on Fissile Materials 2013.
- [33] H. M. Kristensen and R. S. Norris, "Global nuclear weapons inventories, 1945-2013," *Bulletin of the Atomic Scientists*, vol. 69, pp. 75-81, 2013.
- [34] S. M. Goldberg and R. Rosner, *Nuclear Reactors: Generation to Generation*. Cambridge, United States, 2011.
- [35] I. Merino-Rodríguez, F. Álvarez-Velarde, and F. Martín-Fuertes, "Analysis of advanced European nuclear fuel cycle scenarios including transmutation and economic estimates," *Annals of Nuclear Energy*, vol. 70, pp. 240-247, 8// 2014.
- [36] J.-P. Grouiller, S. Pillon, C. d. S. Jean, F. Varaine a, G. V. Lydie Leyval b, and B. Carlier, "Minor actinides transmutation scenario studies with PWRs, FRs and moderated targets," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 320, pp. 163-169, 2003.

- [37] IFR, "The Technology of the Integral Fast Reactor and its Associated Fuel Cycle," *Progress in Nuclear Energy*, vol. 31, pp. 1-217, 1997.
- [38] T. Mukaiyama, H. Takano, M. Kubota, T. Ogawa, and Y. Suzuki, "R&D Strategy for Partitioning & Transmutation under OMEGA Programme and Neutron Science Project of JAERI," in *Fifth OECD/NEA Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation*, Mol, Belgium, 1998.
- [39] T. Mukaiyama, "Importance of the Double Strata Fuel Cycle for Minor Actinide Transmutation," presented at the 3rd Information Exchange Meeting. on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Cadarache, France, 1994.
- [40] (2014). *The Generation IV International Forum (GIF)* www.gen-4.org. Available: www.gen-4.org
- [41] OECD/NEA, *Plutonium management in the medium term. A Review by the OECD/NEA Working Party on the Physics of Plutonium Fuels and Innovative Fuel Cycles (WPPR)*, 2003.
- [42] H. Gruppelaar and J. P. Schapira, *Thorium as a Waste Management Option. Final Report*: European Commission, 2000.
- [43] R. P. C. Schram and F. C. Klaassen, "Plutonium management with thorium-based fuels and inert matrix fuels in thermal reactor systems," *Progress in Nuclear Energy*, vol. 49, pp. 617-622, 2007.
- [44] IAEA, *Status and Advances in MOX Fuel Technology* vol. TR 415. Vienna, Austria, 2003
- [45] IAEA, "Thorium-Based Nuclear Fuel: Current Status And Perspectives," VIENNA1987.
- [46] M. Lung, *A Present Review of the Thorium Nuclear Fuel Cycles*, EUR 17771. Luxembourg European Commission, 1997.
- [47] NNL, "Comparison of thorium and uranium fuel cycles," National Nuclear Laboratory, United Kingdom 2012.
- [48] E. Shwageraus, "Rethinking the Light Water Reactor Cycle," Dept. of Nuclear Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts, 2003.
- [49] Z. Xu, "Design Strategies for Optimizing High Burnup Fuel in Pressurized Water Reactors," Nuclear Fuel Cycle Program, Dept. of Nuclear Engineering, Massachusetts Institute of Technology. , Massachusetts 2003.
- [50] D. C. Barrier, "Characterisation and fabrication of zirconia and thoria based ceramics for nuclear applications," Technische Universität Aachen, 2005.
- [51] V. A. Drake, 1990 vol. Vol. III: CRC Press Inc., Applications of tributyl phosphate in nuclear fuel reprocessing.
- [52] A. Emma, E. Christian, F. Anna, and R. S. F. Mark, "Development of a Novel GANEX Process," in *Nuclear Energy and the Environment*. vol. 1046, ed: American Chemical Society, 2010, pp. 119-130.
- [53] K. Bell, A. Geist, F. McLachlan, G. Modolo, R. Taylor, and A. Wilden, "Nitric Acid Extraction into TODGA," *Procedia Chemistry*, vol. 7, pp. 152-159, // 2012.
- [54] C. Madic, F. Testard, M. J. Hudson, J.-O. Liljezin, B. Christiansen, M. Ferrando, *et al.*, "PARTNEW New solvent extraction processes for minor actinides. 1998-2002," CEA, France 2004.

- [55] S. Bourg, C. Hill, C. Caravaca, C. Rhodes, C. Ekberg, R. Taylor, *et al.*, "ACSEPT--Partitioning technologies and actinide science: Towards pilot facilities in Europe," *Nuclear Engineering and Design*, vol. 241, pp. 3427-3435, 2011.
- [56] C. Madic, M. J. Hudson, J. O. Liljenzin, J. P. Glatz, R. Nannicini, A. Facchini, *et al.*, "New Partitioning Techniques for Minor Actinides - Final Report, EU Nuclear Science and Technology (EUR19149) 1994-1998," European Commission: Nuclear Science and Technology, Luxembourg2000.
- [57] H. Boussier, "Pyrometallurgical Processing Research Programme "PYROREP". Final Technical Report. ," European Commission: Nuclear Science and Technology, Luxembourg2003.
- [58] C. Madic, M.J. Hudson, P. Baron, N. Ouvrier, C. Hill, F. Arnaud, *et al.*, "EUROPART. European Research Programme for Partitioning of Minor Actinides within High Active Wastes Issuing from the Reprocessing of Spent Nuclear Fuels 2002-2006," European Commission: Nuclear Science and Technology2006.
- [59] S. Bourg and e. al., "Actinide recycling by separation and Transmutation ACSEPT," European Commission: Nuclear Science and Technology, Luxembourg2007-2013.
- [60] S. Bourg. (2013-15). *Safety of ACTinide Separation proceSSes "SACSESS" project*. Available: <http://www.sacsess.eu/>
- [61] L. R. Morss, N. M. Edelstein, and J. Fuger, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*. The Netherlands: Springer, 2006.
- [62] M. Bunn and J. P. Holdren, "Managing Military Uranium and Plutonium in the United States and the Former Soviet Union," *Annual Review of Energy and the Environment* vol. 22, pp. 403-486, 1997.
- [63] A. Puill and J. Bergeron, "Advanced Plutonium Fuel Assembly: An Advanced Concept for Using Plutonium in Pressurized Water Reactors," *Nuclear Technology*, vol. 119 pp. 123-140, 1997.
- [64] B. Bergelson, "Efficiency of preliminary transmutation of actinides before ultimate storage," *Nuclear Engineering and Design*, vol. 230, pp. 333-338, 2004.
- [65] C. J. Park, K. H. Kang, H. J. Ryu, C. Y. Lee, I. H. Jung, J. S. Moon, *et al.*, "Irradiation tests and post-irradiation examinations of DUPIC fuel," *Annals of Nuclear Energy*, vol. 35, pp. 1805-1812, 10// 2008.
- [66] M. Yang and R. Gadsby, "DUPIC "Fuel Cycle"," *Encyclopaedia of Materials: Science and Technology*, pp. 2368-2370, 2008.
- [67] S. Şahin, K. Yıldız, H. M. Şahin, N. Şahin, and A. Acir, "CANDU reactor as minor actinide/thorium burner with uniform power density in the fuel bundle," *Annals of Nuclear Energy*, vol. 35, pp. 690-703, 2008.
- [68] J. C. Kuijper, X. Raepsaet, J. B. M. de Haas, W. von Lensa, U. Ohlig, H. J. Ruetten, *et al.*, "HTGR reactor physics and fuel cycle studies," *Nuclear Engineering and Design*, vol. 236, pp. 615-634, 3// 2006.
- [69] R. Baumer, "AVR - Experimental High-Temperature Reactor: 21 Years of Successful Operation for a Future Energy Technology," in *Association of German Engineers (VDI), The Society for Energy Technologies*, Dusseldorf 1990.
- [70] IAEA, *Status and Prospects for Gas Cooled Reactor Fuels. Proceedings of two IAEA meetings* vol. IAEA TECDOC-1614. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2009.
- [71] M. Burghartz, H. Matzke, C. Léger, G. Vambenepe, and M. Rome, "Inert matrices for the transmutation of actinides: fabrication, thermal properties and radiation stability of ceramic materials," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 271-273, pp. 544-548, 6/12/ 1998.

- [72] H. Matzke, V. V. Rondinella, and T. Wiss, "Materials research on inert matrices: a screening study," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 274, pp. 47-53, 1999.
- [73] T. Mukaiyama, T. Ogawa, and Y. Gunji, "Minor actinide burner reactor and influence of transmutation on fuel cycle facilities," in *Safety and environmental aspects of partitioning and transmutation of actinides and fission products*, Vienna (Austria), 1993.
- [74] G. D. Córdoba-Lasunción and J. Quiñones, *Separacion pirometalurgica de radionucleidos del combustible nuclear irradiado*. Madrid, Spain, 2004.
- [75] P. M. G. Damen and J. L. Kloosterman, "Dynamics aspects of plutonium burning in an inert matrix," *Progress in Nuclear Energy*, vol. 38, pp. 371-374, 2001.
- [76] G. Ledergerber, C. Degueldre, P. Heimgartner, M. A. Pouchon, and U. Kasemeyer, "Inert matrix fuel for the utilisation of plutonium," *Progress in Nuclear Energy*, vol. 38, pp. 301-308, 2001.
- [77] C. Lombardi, L. Luzzi, E. Padovani, and F. Vettrano, "Thoria and inert matrix fuels for a sustainable nuclear power," *Progress in Nuclear Energy*, vol. 50, pp. 944-953, 2008.
- [78] P. Pöml, R. J. M. Konings, J. Somers, T. Wiss, G. J. L. M. de Haas, and F. C. Klaassen, "3.09 - Inert Matrix Fuel," in *Comprehensive Nuclear Materials*, R. J. M. Konings, Ed., ed Oxford: Elsevier, 2012, pp. 237-256.
- [79] B. I. Omel'yanenko, T. S. Livshits, S. V. Yudintsev, and B. S. Nikonov, "Natural and artificial minerals as matrices for immobilization of actinides," *Geology of Ore Deposits*, vol. 49, pp. 173-193, 2007.
- [80] S. S. Kim, M. H. Baik, K. C. Kang, and J. W. Choi, "Comparison between experimentally measured and thermodynamically calculated solubilities of UO_2 and ThO_2 in Kurt groundwater," *Nuclear Engineering and Technology*, vol. 41 pp. 867-874, 2009.
- [81] G. R. Choppin, A. H. Bond, and P. M. Hromadka, "Redox speciation of plutonium," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 219, pp. 203-210, 1997.
- [82] OCDE/NEA, "Uranium 2014: Resources, Production and Demand," A Joint Report by the OECD Nuclear Energy Agency and the International Atomic Energy Agency 2014.
- [83] P. Rodriguez and C. V. Sundaram, "Nuclear and Materials Aspects of the Thorium Fuel Cycle," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 100, pp. 227-249, 1981.
- [84] P. R. Hania and F. C. Klaassen, "3.04 - Thorium Oxide Fuel," in *Comprehensive Nuclear Materials*, R. J. M. Konings, Ed., ed Oxford: Elsevier, 2012, pp. 87-108.
- [85] NEA, "JANIS 4.0 (Java-based Nuclear Information Software)," ed, 2013.
- [86] N. Soppera, M. Bossant, and E. Dupont. JANIS 4: An Improved Version of the NEA Java-based Nuclear Data Information System [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nds.2014.07.071>
- [87] S. Mittag and S. Kliem, "Burning plutonium and minimizing radioactive waste in existing PWRs," *Annals of Nuclear Energy*, vol. 38, pp. 98-102, 2011.
- [88] J. Belle and R. M. Berman, "Thorium Dioxide: Properties and Nuclear Applications," U.S. Department of Energy, Washington, D. C. 1984.
- [89] P. Taylor, W. H. Hocking, L. H. Johnson, R. J. McEachern, and S. Sunder, "A Comparison of $(\text{Th,Pu})\text{O}_2$ and UO_2 Fuels as Waste Forms for Direct Disposal," *Nuclear Technology*, vol. 116 pp. 222-230, 1996

- [90] R. Böhler, A. Quaini, L. Capriotti, P. Çakır, O. Beneš, K. Boboridis, *et al.*, "The solidification behaviour of the $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ system in a laser heating study," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 616, pp. 5-13, 12/15/ 2014.
- [91] R. Böhler, P. Çakır, O. Beneš, H. Hein, R. J. M. Konings, and D. Manara, "High temperature phase transition of mixed ($\text{PuO}_2\text{+ThO}_2$) investigated by laser melting," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 81, pp. 245-252, 2// 2015.
- [92] J. F. Kelly and F. Franceschini, "Imminent: Irradiation Testing of (Th,Pu) O_2 Fuel - 13560," presented at the WM2013: Waste Management Conference: International collaboration and continuous improvement, Phoenix, Arizona (United States), 2013.
- [93] M. Basu, R. Mishra, S. R. Bharadwaj, and D. Das, "Thermodynamic and transport properties of thorium-uranium fuel of Advanced Heavy Water Reactor," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 403, pp. 204-215, 8// 2010.
- [94] D. Haas, J. Somers, A. Renard, and A. L. Fuente, "Feasibility of the fabrication of americium targets," presented at the Fifth OECD/NEA Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, SCK-CEN, Mol, Belgium, 1998.
- [95] A. Fernández, D. Haas, R. J. M. Konings, and J. Somers, "Fuel/Target concepts for transmutation of actinides," presented at the 6th Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Madrid (Spain), 2000.
- [96] K. D. Weaver and J. S. Herring, "Performance Of Thorium-Based Mixed Oxide Fuels For The Consumption Of Plutonium In Current And Advanced Reactors," *Nuclear Technology* vol. 43, pp. 22-36, 2002.
- [97] E. Shwageraus, P. Hejzlar, and M. S. Kazimi, "Use of thorium for transmutation of plutonium and minor actinides in PWRs," *NUCLEAR TECHNOLOGY*, vol. 147, pp. 53-68, 2004.
- [98] M. Streit, T. Tverberg, W. Wiesenack, and F. Vettraino, "Inert matrix and thorium fuel irradiation at an international research reactor," *Journal of Nuclear Materials. Proceedings of the E-MRS 2005 Spring Meeting Symposium N on Nuclear Materials (including the 10th Inert Matrix Fuel Workshop)*, vol. 352, pp. 263-267, 2006/6/30 2006.
- [99] K. Insulander-Björk, V. Fhager, and C. Demazière, "Comparison of thorium-based fuels with different fissile components in existing boiling water reactors," *Progress in Nuclear Energy*, vol. 53, pp. 618-625, 8// 2011.
- [100] K. Furukawa, K. Arakawa, L. B. Erbay, Y. Ito, Y. Kato, H. Kiyavitskaya, *et al.*, "A road map for the realization of global-scale thorium breeding fuel cycle by single molten-fluoride flow," *Energy Conversion and Management*, vol. 49, pp. 1832-1848, 7// 2008.
- [101] M. Kaya and S. Kursunoglu, "Thorium fuel for nuclear energy," presented at the XXVII International Mineral Processing Congress 2014 (IMPC-2014) Santiago, Chile, 2014.
- [102] OECD/NEA, *Accelerator-driven Systems (ADS) and Fast Reactors (FR) in Advanced Nuclear Fuel Cycles. A comparative study.*, 2002.
- [103] B. R. Seidel, D. B. Tracy, and V. Griffiths, "Consumable, reusable mold," ed: Google Patents, 1991.
- [104] T. M. Vu and T. Kitada, "Seed and blanket thorium-reprocessed fuel ADS: Multi-cycle approach for higher thorium utilization and TRU transmutation," *Annals of Nuclear Energy*, vol. 75, pp. 438-442, 1// 2015.
- [105] B. A. R. C. (BARC). (2014). <http://www.barc.gov.in>.
- [106] IAEA, *Thorium fuel utilization: Options and trends*. Vienna, Austria: International Atomic Energy Agency, Proceedings of three IAEA meetings held in Vienna in 1997, 1998 and 1999.

- [107] T. R. G. Kutty, J. Banerjee, and K. Arun, "Thermophysical Properties of Thoria-based Fuels," in *Thoria-based Nuclear Fuels*, D. Das and S. R. Bharadwaj, Eds., ed: Springer London, 2013, pp. 11-70.
- [108] M. Verwerft, Lemehov, S.E., Wéber, M., Vermeeren, L., Gouat, P., Kuzminov, V., V. Sobolev, Parthoens, Y., Vos, B., Van den Berghe, H., ans Segura, S., Blanpain, P., J. Somers, Toury, G., McGinley, J., Staicu, D., Schubert, A., Van Uffelen, P., and D. Haas, "OMICO Final Report. European Commission FIKS-CT-2001-00141," SCK•CEN, Mol, Belgium 2007.
- [109] A. Versteegh, et al., "THORIUM-CYCLE Final Report. Technical report.," NRG Petten 2004.
- [110] M. Verwerft, Gysemans, M., De Bremaecker, A., Schitthelm, O., Nabbi, R., A. Rineiski, Vezzoni, B., Romanello, V., Mittag, S., Kliem, S., McGinley, J., Van, S. Winkel, Papaioannou, D., Worrall, A., Grove, C., daCruz, D.F., Hania, R., and F. Klaassen, Kivel, N., Restani, R., Martin, M., Darilek, P., Breza, J., "LWR-DEPUTY Final Report. FI6W-036421.," SCK-CEN, Mol, Belgium 2011.
- [111] K. I. Björk, S. Mittag, R. Nabbi, A. Rineiski, O. Schitthelm, and B. Vezzoni, "Irradiation of a Thorium-Plutonium Rodlet: Experiment and Benchmark Calculations," *Progress in Nuclear Energy*, vol. 66, pp. 73-79, 2013.
- [112] C. L. Tracy, M. Lang, J. M. Pray, F. Zhang, D. Popov, C. Park, et al., "Redox response of actinide materials to highly ionizing radiation," *Nature Communication*, vol. 6, 01/27/online 2015.
- [113] W. Stumm and J. J. Morgan, *Aquatic chemistry. An introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, 2nd ed. ed. New York: John Wiley & Sons, 1990.
- [114] G. Heisbourg, S. Hubert, N. Dacheux, and J. Ritt, "The kinetics of dissolution of Th_{1-x}U_xO₂ solid solutions in nitric media," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 321, pp. 141-151, 9/15/2003.
- [115] S. Hubert, G. Heisbourg, N. Dacheux, and P. Moisy, "Effect of Inorganic Ligands and Hydrogen Peroxide on ThO₂ Dissolution. Behaviour of Th_{0.87}Pu_{0.13}O₂ during Leaching Test," *Inorganic Chemistry*, vol. 47, pp. 2064-2073, 2008.
- [116] R. C. Ewing, "Long-term storage of spent nuclear fuel," *Nature Materials*, vol. 14, pp. 252-257, 2015.
- [117] W. Stumm and R. Wollast, "Coordination Chemistry of Weathering: Kinetics of the Surface-Controlled Dissolution of Minerals," *Reviews of Geophysics*, vol. 28, pp. 53-59, 1990.
- [118] W. Stumm, *Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*: Wiley-Interscience, 1992.
- [119] G. Furrer and W. Stumm, "The coordination chemistry of weathering: I. Dissolution kinetics of d-Al₂O₃ and BeO," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 50, pp. 1847-1860, 1986.
- [120] D. W. Shoesmith, "Review. Fuel corrosion processes under waste disposal conditions," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 282, pp. 1-31, 2000.
- [121] M. C. Cabús-Llauradó, Y. Cesteros, F. Medina, P. Salagre, and J. E. Sueiras, "Microporous high-surface area layered CeO₂," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 100 pp. 167-172, 2007.
- [122] R. I. Walton, "Solvothermal synthesis of cerium oxides," *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 57, pp. 93-108, 2011.
- [123] A. J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*: MARCEL DEKKER INC, 1985.

- [124] B. Bouchaud, J. Balmain, G. Bonnet, and F. Pedraza, "pH-distribution of cerium species in aqueous systems," *Journal of Rare Earths*, vol. 30, pp. 559-562, 6// 2012.
- [125] Y. Altaş and H. Tel, "Structural and thermal investigations on cerium oxalate and derived oxide powders for the preparation of (Th,Ce)O₂ pellets," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 298, pp. 316-320, 10// 2001.
- [126] P. Pöml, T. Geisler, J. Cobos-Sabaté, T. Wiss, P. E. Raison, P. Schmid-Beurmann, *et al.*, "The mechanism of the hydrothermal alteration of cerium- and plutonium-doped zirconolite," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 410, pp. 10-23, 3// 2011.
- [127] I. E. L. Stephens and J. A. Kilner, "Ionic conductivity of Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x}," *Solid State Ionics*, vol. 177, pp. 669-676, 2006.
- [128] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Cryst.*, vol. A32, pp. 751-767, 1976.
- [129] M. D. Mathews, B. R. Ambekar, and A. K. Tyagi, "Bulk thermal expansion studies of Th_{1-x}Ce_xO₂ in the complete solid solution range," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 288, pp. 83-85, 2001.
- [130] Y. W. Lee, H. S. Kim, S. H. Kim, C. Y. Joung, S. H. Na, G. Ledergerber, *et al.*, "Preparation of simulated inert matrix fuel with different powders by dry milling method," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 274, pp. 7-14, 1999.
- [131] H. S. Kim, C. Y. Joung, B. H. Lee, J. Y. Oh, Y. H. Koo, and P. Heimgartner, "Applicability of CeO₂ as a surrogate for PuO₂ in a MOX fuel development," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 378, pp. 98-104, 2008.
- [132] Y. P. David G. Kolman, Marius Stan, Robert J. Hanrahan Jr., Darryl P. Butt, "An assessment of the validity of cerium oxide as a surrogate for plutonium oxide gallium removal studies," LANL, US1999.
- [133] E. A. C. Neeft, K. Bakker, R. P. C. Schram, R. Conrad, and R. J. M. Konings, "The EFTTRA-T3 irradiation experiment on inert matrix fuels," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 320, pp. 106-116, 7/1/ 2003.
- [134] M. Stennett, C. Corkhill, D. Bailey, N. Hyatt, P. Maldonado, P. Oppeneer, *et al.*, "REDUPP-First Annual Report," Posiva Oy, Olkiluoto, Finland 2012.
- [135] L. Claparede, N. Clavier, N. Dacheux, A. Mesbah, J. Martinez, S. Szenknect, *et al.*, "Multiparametric Dissolution of Thorium-Cerium Dioxide Solid Solutions," *Inorganic Chemistry*, vol. 50, pp. 11702-11714, 2011
- [136] V. Stetsovych, F. Pagliuca, F. Dvorak, T. Duchon, M. Vorokhta, M. Aulicka, *et al.*, "Epitaxial cubic Ce₂O₃ films via Ce -CeO₂ interfacial reaction," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 4, pp. 866-871, 2013.
- [137] D. J. M. Bevan, "Ordered intermediate phases in the system CeO₂ - Ce₂O₃," *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 1, pp. 49 - 59, 1955.
- [138] S. A. Wood, "Understanding the Chemistry of the Actinides in High Level Waste Tank Systems: The Impact of Temperature on Hydrolysis and Complexation with Organics. Final Report," University of Idaho 2005.
- [139] Y. Zhang, "Fertile free fuels for plutonium and minor actinides burning in LWRs," Massachusetts Institute of Technology. Dept. of Nuclear Engineering, Cambridge, Massachusetts, USA, 2003.
- [140] D. Manara, R. Böhler, K. Boboridis, L. Capriotti, A. Quaini, L. Luzzi, *et al.*, "The Melting Behaviour of Oxide Nuclear Fuels: Effects of the Oxygen Potential Studied by Laser Heating," *Procedia Chemistry*, vol. 7, pp. 505-512, // 2012.

- [141] G. Heisbourg, S. Hubert, N. Dacheux, and J. Ritt, "The kinetics of dissolution of $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ solid solutions in nitric media," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 321 pp. 141-151, 2003.
- [142] D. Rai, D. A. Moore, C. S. Oakes, and M. Yui, "Thermodynamic model for the solubility of thorium dioxide in the $\text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ system at 23 °C and 90°C," *Radiochim. Acta*, vol. 88, pp. 297-306, 2000.
- [143] B. Fourest, T. Vincent, G. Lagarde, S. Hubert, and P. Baudoin, "Long-term behaviour of a thorium-based fuel," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 282, pp. 180-185, 2000.
- [144] V. Neck and J. I. Kim, "Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides," *Radiochimica Acta*, vol. 89, pp. 1-16, 2001.
- [145] E. Östhols, J. Bruno, and I. Grenthe, "On the influence of carbonate on mineral dissolution: III. The solubility of microcrystalline ThO_2 in $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ media," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 58, pp. 613-623, 1// 1994.
- [146] W. Hummel, "Solubility equilibria and geochemical modelling in the field of radioactive waste disposal," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 77, pp. 631-641, 2005.
- [147] J. Vandenborre, A. Abdelouas, and B. Grambow, "Discrepancies in Thorium Oxide Solubility Values: a New Experimental Approach to Improve Understanding of Oxide Surface at Solid/Solution Interface," *Radiochimica Acta*, vol. 96 pp. 515-520, 2008.
- [148] M. Altmaier, V. Neck, R. Müller, and T. Fanghänel, "Solubility of $\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ in carbonate solution and the formation of ternary $\text{Th}(\text{IV})$," *Radiochimica Acta*, vol. 93, pp. 83-92, 2005.
- [149] M. Altmaier, V. Neck, M. A. Denecke, R. Yin, and T. Fanghaenel, "Solubility of $\text{ThO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{am})$ and formation of ternary $\text{Th}(\text{IV})$ hydroxide-carbonate complexes in $\text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaOH} - \text{NaCl}$ solutions: The effect of ionic strength," *Radiochim. Acta*, vol. 94, pp. 495-500, 2006.
- [150] C. Kütahyalı, "Spent Fuel Waste Forms Corrosion Studies - Leaching behaviour of ThO_2 matrices and optimization of analytical procedures," European Commission, Joint Research Centre, Institute for Transuranium Elements, Karlsruhe, Germany JRC-ITU-TN-2007/79 2008.
- [151] S. S. Kim, M. H. Baik, J. W. Choi, H. S. Shin, and J.-I. Yun, "The dissolution of $\text{ThO}_2(\text{cr})$ in carbonate solutions and a granitic groundwater," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 286, pp. 91-97, 2010.
- [152] OECD/NEA, *Chemical Thermodynamics of Thorium*: OECD Publishing, 2008.
- [153] "D5.1 and D5.2 – Literature Review and First Year Synthesis and preliminary report on consequences of solubility uncertainties. FP7-269688," European Comission2012.
- [154] M. Altmaier, X. Gaona, and T. Fanghaenel, "Recent Advances in Aqueous Actinide Chemistry and Thermodynamics," *Chem. Rev.*, vol. 113, p. 901–943, 2013.
- [155] V. Neck, R. Müller, M. Bouby, M. Altmaier, J. Rothe, M. A. Denecke, *et al.*, "Solubility of amorphous $\text{Th}(\text{IV})$ hydroxide—application of LIBD to determine the solubility product and EXAFS for aqueous speciation," *Radiochimica Acta*, vol. 90, pp. 485-494, 2002.
- [156] V. Neck and M. Altmaier, "Solubility of crystalline thorium dioxide," *Radiochim. Acta*, vol. 91, pp. 253-262, 2003.
- [157] H. C. Moon, "Equilibrium Ultrafiltration of Hydrolized Thorium (IV) Solutions," *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 10, pp. 270-272, 1989.
- [158] A. R. Felmy, D. Rai, and M. J. Mason, "The solubility of hydrous thorium(IV) oxide in chloride media: Development of an aqueous ion-interaction model," *Radiochim. Acta*, vol. 55, p. 177, 1991.

- [159] D. Rai, A. R. Felmy, S. M. Stemer, D. A. Moore, M. J. Mason, and C. F. Novak, "The Solubility of Th(IV) and U(IV) Hydrous Oxides in Concentrated NaCl and MgCl₂ Solutions," *Radiochimica Acta*, vol. 79, pp. 239–248, 1997.
- [160] J. L. Ryan and D. Rai, "Thorium(IV) Hydrous Oxide Solubility," *Inorganic Chemistry*, vol. 26, pp. 4140–4142, 1987.
- [161] E. Östhols and M. Malmström, "Dissolution Kinetics of ThO₂ in acid and bicarbonate media," *Radiochimica Acta*, vol. 68, p. 113, 1995.
- [162] W. Hummel, U. Berner, and V. PSI, "Application of the Nagra / PSI TDB 01/01: Solubility of Th, U, Np and Pu," Paul Scherrer Institut-NAGRA, Switzerland 2002.
- [163] S. Higashi, "Determination of the Solubility of Thorium Hydroxide (Tokyo)," *Bull. Inst. Phys. Chem. Res.*, vol. 37, pp. 200–206, 1959.
- [164] C. F. Baes Jr., N. J. Meyer, and C. E. Roberts, "The hydrolysis of thorium(IV) at 0 and 95 °C," *Inorganic Chemistry*, vol. 4, pp. 518–527, 1965.
- [165] J. Jernström, Vuorinen, U., Hakanen, M., "Solubility of thorium in 0.1M NaCl solution," Posiva, Helsinki 2000-17, March, 2000.
- [166] J. M. Pope and K. C. Radford, "Physical properties of some thoria powders and their influence on sinterability," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 52, pp. 241–254, 10// 1974.
- [167] S. Hubert, K. Barthelet, B. Fourest, G. Lagarde, N. Dacheux, and N. Baglan, "Influence of the precursor and the calcination temperature on the dissolution of thorium dioxide," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 297, pp. 206–213, 2001.
- [168] B. D. LaFlamme and J. W. Murray, "Solid/solution interaction: The effect of carbonate alkalinity on adsorbed thorium," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 51, pp. 243–250, 1987.
- [169] T. M. Besmann, "Phase equilibria and thermodynamics of the Pu-O system: 1400 K to 1610 K," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 144, pp. 141–150, 1// 1987.
- [170] T. R. G. Kutty, K. B. Khan, P. V. Hegde, A. K. Sengupta, S. Majumdar, and D. S. C. Purushotham, "Densification behaviour and sintering kinetics of PuO₂ pellets," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 297, pp. 120–128, 8// 2001.
- [171] J. I. Yun, H. R. Cho, V. Neck, M. Altmaier, A. Seibert, C. M. Marquardt, *et al.*, "Investigation of the hydrolysis of plutonium (IV) by a combination of spectroscopy and redox potential measurements," *Radiochimica Acta*, vol. 2, pp. 89–95, 2007.
- [172] G. L. Silver, "Plutonium oxidation states in seawater," *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 55, pp. 589–594, 2001.
- [173] J. M. Haschke, "Disproportionation of Pu(IV): A reassessment of kinetic and equilibrium properties," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 362, pp. 60–74, 2007.
- [174] J. M. Haschke, "Thermodynamics of water sorption on PuO₂: Consequences for oxide storage and solubility," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 344, pp. 8–12, 9/1/ 2005.
- [175] J. I. Kim and B. Kanellakopulos, "Solubility Products of Plutonium(IV) Oxide and Hydroxide," *Radiochim. Acta*, vol. 48, pp. 145–150, 1989.
- [176] H. Moll, A. Brachmann, D. Wruck, and C. Palmer, "Status of Solubility Data for Selected Elements (U, Np, Pu, Am, Tc, Ni, and Zr)," Lawrence Livermore National Laboratory, US1997.

- [177] R. Guillaumont, T. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D. A. Palmer, *et al.*, *Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium* vol. 4: ELSEVIER, 2003.
- [178] V. Neck, M. Altmaier, A. Seibert, J. Yun, C. M. Marquardt, and T. Fanghänel, "Solubility and redox reactions of Pu (IV) hydrous oxide: Evidence for the formation of $\text{PuO}_2 \cdot x(\text{s,hyd})$," *Radiochimica Acta*, vol. 195, pp. 193-207, 2007.
- [179] R. J. Lemire, J. Fuger, H. Nitsche, P. Potter, M. H. Rand, J. Rydberg, *et al.*, *Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium* vol. 4: ELSEVIER, 2001.
- [180] J. M. Haschke, "Self-reduction of dioxoplutonium VI: Characterization and modeling of radiolytic and disproportionation pathways," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 340, pp. 299-306, 4/15/ 2005.
- [181] M. Fernández, N. Navarro, E. Conde, L. Yagüe, A. Alvarez, J. L. Márquez, *et al.*, "Determination of ^{230}Th in environmental samples using ICP-MS," in *International Congress of Chemical Engineering ANQUE-ICCE*, Sevilla, 2012.
- [182] A. F. Carretero, "Fabricación de blancos para la transmutación de americio: síntesis de matrices inertes por el método sol-gel. Estudio del procedimiento de infiltración de disoluciones radiactivas," ENRESA2002.
- [183] A. Fernandez, K. Richter, and J. Somers, "Fabrication of transmutation and incineration targets by infiltration of porous pellets by radioactive solutions," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 271-273, pp. 616-619, 6/12/ 1998.
- [184] K. Richter, A. Fernandez, and J. Somers, "Infiltration of highly radioactive materials: a novel approach to the fabrication of targets for the transmutation and incineration of actinides," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 249, pp. 121-127, 10// 1997.
- [185] J. Somers, D. Papaoiannou, and D. Sommer, "Irradiation of Thorium - Plutonium Mixed Oxide Fuel to 40 GWd/tonne in the Obrigheim Pressurised Water Reactor (KWO)," in *Global-2009. The Nuclear Fuel Cycle: Sustainable Options and Industrial Perspectives*, Paris (France), 2009.
- [186] D. Haas, M. Hugon, and M. Verwerft, "Overview of European Experience with Thorium Fuels," in *Nuclear Back-end and Transmutation Technology for Waste Disposal. Beyond the Fukushima Accident*, K. Nakajima, Ed., ed: Springer, 2015, pp. 197-204.
- [187] D. Fischer and Wiese, "KORIGEN code," 1990 ed. Karlsruhe, Alemania: Kernforschungszentrum, 1983.
- [188] J. Cobos, "Simulación de combustible nuclear de grado de quemado muy alto. Fabricación, caracterización y comportamiento a la oxidación," Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid. Instituto de Elementos Transuránidos. Karlsruhe. Alemania., Madrid. España, 1999.
- [189] D. López Fernández, "Estudio de seguridad radiológica de una instalación de Almacenamiento Temporal Centralizado (ATC) de combustible gastado y residuos de alta actividad," Departamento de Física e Ingeniería Nuclear, UPC, Barcelona, Spain, 2010.
- [190] J. S. Becker, "Mass spectrometry of long-lived radionuclides," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 58, pp. 1757-1784, 2003.
- [191] D. Lariviere, V. F. Taylor, R. D. Evans, and R. J. Cornett, "Radionuclide determination in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry.," *Spectrochimica Acta. Part B.*, vol. 61, pp. 877-904, 2006.
- [192] J. S. Becker, "Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and laser ablation ICP-MS for isotope analysis of long-lived radionuclides," *Int. J. Mass. Spectrom.*, vol. 242, pp. 183-195, 2005.

- [193] H. H. Mendoza, "Desarrollo de nuevas técnicas para determinar actínidos en excretas por espectrometría de masas y técnicas radiométricas. ," Departamento de Química Analítica, CC Químicas, UCM, Madrid, 2011.
- [194] JCPDS - ICDD, "PCPDFWIN," 2.02 ed: International Centre for Diffraction Data, 1999.
- [195] T. J. B. Holland and S. A. T. Redfern, "Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. CELREF.," *Mineralogical Magazine*, vol. 61, pp. 65-77, 1997.
- [196] K. D. Pennell, "2.5 Specific Surface Area," in *Methods of Soil Analysis: Part 4 Physical Methods*, J. H. Dane and C. G. Topp, Eds., ed: Soil Science Society of America, 2002, pp. 295-315.
- [197] E. Iglesias, "Evaluación del área superficial de los análogos del combustible nuclear irradiado," Materials Science and Metallurgical Engineering Universidad Complutense de Madrid, 2008.
- [198] T. Allen, *Particle size measurement*. NY: B. Scarlett, 1981.
- [199] S. Brunauer, P. Emmet, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, p. 309, 1938.
- [200] R. S. Forsyth, "Spent nuclear fuel: a review of properties of possible relevance to corrosion processes," in *SKB technical report*. vol. 95:23, ed Stockholm: SKB, 1995, pp. vi, 46 bl.
- [201] T. Hiemstra, "Surface complexation at mineral interfaces: Multisite and Charge Distribution approach," Swiss Federal Institute of Technology, Zürich, Switzerland, 2010.
- [202] D. E. Yates, "The Structure of the Oxide/ Aqueous Electrolyte Interface Melbourne," Ph.D. Thesis, University of Melbourne, Melbourne, Victoria, Australia, 1975.
- [203] L. B. Railsback. (2006). <http://www.gly.uga.edu/railsback/FundamentalsIndex.html>.
- [204] H. Tamura, A. Tanaka, K.-y. Mita, and R. Furuichi, "Surface Hydroxyl Site Densities on Metal Oxides as a Measure for the Ion-Exchange Capacity," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 209, pp. 225-231, 1/1/ 1999.
- [205] D. A. Dzombak and F. M. M. Morel, *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*, ed. New York Wiley-Interscience, 1990.
- [206] J. A. Davis, R. O. James, and J. O. Leckie, "Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 63, pp. 480 - 499, 1978.
- [207] G. Sposito, *The surface chemistry of soils*. Oxford, England., 1984.
- [208] D. E. Yates, S. Levine, and T. W. Healy, "Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, vol. 70, pp. 1807 - 1818, 1974.
- [209] J. A. Davis and D. B. Kent, "Surface Complexation Modeling in Aqueous Geochemistry," *Mineral-Water Interface Geochemistry, Min. Soc. Am. Reviews in Mineralogy*, vol. 23, pp. 177-260, 1990.
- [210] G. A. Parks, "Surface energy and adsorption at mineral/water interfaces; an introduction," *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 23, pp. 133-175, 1990.
- [211] J. A. Yopps and D. W. Fuerstenau, "The zero point of charge of alpha-alumina," *Journal of Colloid Science*, vol. 19, pp. 61-71, 1964.
- [212] G. Lefèvre, M. Duc, and M. Fédoroff, "Effect of solubility on the determination of the protonable surface site density of oxyhydroxides," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 269, pp. 274-282, 2004.

- [213] N. Rodríguez, "Caracterización de la reactividad superficial de óxidos de torio y cerio," Memoria del Proyecto de Investigación . Diploma de Estudios Avanzados, Unidad de Residuos de Alta Actividad, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2010.
- [214] B. Grambow, A. Loida, P. Dressler, H. Geckeis, J. Gago, J. d. Pablo, *et al.*, "Long-term safety of radioactive waste disposal: Chemical reaction of fabricated and high burnup spent UO₂ fuel with saline brines," 1994.
- [215] S. Brantley, "Kinetics of Water-Rock Interaction," ed: Springer, 2007, pp. 151-210.
- [216] A. International, "Standard Test Method for Static Leaching of Monolithic Waste Forms for Disposal of Radioactive Waste," vol. ASTM C1220-98, ed. West Conshohocken, PA,, 1998.
- [217] J. R. A. Godinho, "A surface approach to understanding the dissolution of fluorite type materials : Implications for mineral dissolution kinetic models," Department of Geological Sciences, Stockholm University, Stockholm, 2013.
- [218] E. Iglesias and J. Quiñones, "Analogous materials for studying spent nuclear fuel: The influence of particle size distribution on the specific surface area of irradiated nuclear fuel," *Applied surface science*, vol. 254, pp. 6890-6896, 2008.
- [219] C. Anbeek, "Surface roughness of minerals and implications for dissolution studies," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 56, pp. 1461-1469, 1992.
- [220] B. Grambow, J. Bruno, L. Duro, J. Merino, A. Tamayo, C. Martin, *et al.*, *Final Report of the Project MICADO: Model uncertainty for the mechanism of dissolution of spent fuel in nuclear waste repositories*. vol. EUR 24597 EN: European Commission, 2010.
- [221] I. a. P. Grenthe, I., *Modelling in Aquatic Chemistry*. Paris, 1997.
- [222] D. L. Parkhurst and C. A. J. Appelo, "PHREEQC (Version 3) -- A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations," U. S. G. Survey, Ed., 2.13.2.1727 ed: USGS, 2013.
- [223] I. Puigdomenech, "MEDUSA: Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms," 18 ed: Royal Institute of Technology, 2004.
- [224] M. B. Carver, D. V. Hanley, and K. R. Chaplin, "Maksima Chemist. A program for mass action kinetics simulation by automatic chemical equation manipulation and integration by using Stiff techniques," AECL, Chalk River, Ontario AECL-6413, 1979.
- [225] C. Poinssot, C. Ferry, B. Grambow, M. Kelm, K. Spahiu, A. Martínez Esparza, *et al.*, "Mechanisms governing the release of radionuclides from spent fuel in geological repository: Major outcomes of the European Project SFS," in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIX*. vol. 932, P. V. Iseghem, Ed., ed: Material Research Society., 2006, pp. 421-432.
- [226] *Geological Disposal of Radioactive Wastes and Natural Analogues* vol. 2, 2000.
- [227] L. Duro, M. Grivé, C. Domènech, G. Roman-Ross, and J. Bruno, "Assessment of the evolution of the redox conditions in SFR 1," Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co (SKB), Stockholm, Sweden 2012.
- [228] B. Martinez, A. Melon, and J. Valladares, "Preparation of a Synthetic Bentonitic-Granitic water. Specific procedure," in *Informes Técnicos*. vol. PR-X8-01, ed Madrid: Ciemat, 1996.
- [229] C. Poinssot and H. Geckeis, *Radionuclide Behaviour in the Natural Environment. Science, Implications and Lessons for the Nuclear industry.*, 2012.

- [230] K. Spahiu and J. Bruno, "A selected thermodynamic database for REE to be used in HLNW performance assessment exercises," Swedish Nuclear Fuel And Waste Management Co, Stockholm, Sweden 1995.
- [231] I. Puigdomenech, "Chemical Equilibrium Diagrams. HYDRA and MEDUSA.," 18 ed. Stockholm, Sweden Royal Institute of Technology (KTH), 2015.
- [232] D. L. Parkhurst and C. A. J. Appelo, "Phreeqc Interactive (Version 2) -- A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations," 2.13.2.1727 ed: USGS, 2007.
- [233] M. Altmaier, V. Neck, and T. Fanghänel, "Solubility and colloid formation of Th(IV) in concentrated NaCl and MgCl₂ solution. ," *Radiochimica Acta*, vol. 92, pp. 537-543, 2004.
- [234] A. Martínez Esparza, J. Quiñones, J. A. Gago, J. Cáceres, E. Iglesias, A. González de la Huebra, *et al.*, "D14. MAM Sensitivity Analysis and Applicability. WP4: Matrix Model Construction. Contract N° FIKW-CT-2001-20192 SFS," in *European Commission. 5th Euratom Framework Programme 1998-2002. Key Action: Nuclear Fission*, A. Martínez Esparza and J. Quiñones, Eds., ed. Madrid, 2004, p. 54.
- [235] J. J. M. d. l. Fuente, C. Palomo, N. R. Villagra, E. Iglesias, and J. Quiñones, "Aplicación para la resolución de Ecuaciones Cinéticas," CIEMAT, Madrid, Spain 2014.
- [236] J. J. Migallon, E. Iglesias, N. Rodríguez, C. Palomo, J. Nieto, and J. Quiñones, "Program for Chemical Kinetics Reaction Modelling. Manual de uso e instalación," Ciemat, Madrid 2012.
- [237] J. J. Migallón de la Fuente, C. Palomo, N. Rodríguez Villagra, E. Iglesias, and J. Quiñones, "Aplicación para la resolución de Ecuaciones Cinéticas," Ciemat, Madrid 2014.
- [238] A. Martínez Esparza, M. A. Cuñado, J. A. Gago, J. Quiñones, E. Iglesias, J. Cobos, *et al.*, "Development of a Matrix Alteration Model (MAM)," in *Publicaciones técnicas*. vol. 1-05, ed: ENRESA, 2005.
- [239] A. Martínez Esparza, E. Cera, Z. Andriambololona, J. Bruno, I. Casas, F. Clarens, *et al.*, "D12. Conceptual model of the Matrix Alteration Model (MAM). WP4: Matrix Model Construction. Contract N° FIKW-CT-2001-20192 SFS," in *European Commission. 5th Euratom Framework Programme 1998-2002. Key Action: Nuclear Fission*, A. Martínez Esparza and E. Cera, Eds., ed. Madrid, 2004, p. 63.
- [240] N. Rodríguez Villagra, E. Iglesias, J. M. Nieto, C. Palomo, A. Martínez Esparza, and J. Quiñones, "Nuevas mejoras incorporadas al Modelo de Alteración de la Matriz," Ciemat, Madrid 2011.
- [241] J. A. Davis and D. B. Kent, "Surface Complexation Modelling in Aqueous Geochemistry," in *Mineral Water Interface*. vol. 23, M. F. Hochella Jr and A. F. White, Eds., ed, 1990, pp. 177-260.
- [242] E. Iglesias, "Evaluación del área superficial específica de los análogos del combustible nuclear irradiado," DEA, Materials Science and Metallurgical Engineering Complutense, Madrid, 2007.
- [243] J. Somers, "Properties and Behaviour of Advanced Nuclear Fuels," presented at the Euroscience Open Forum (ESOF), Torino, Italy, 2010.
- [244] S. M. Kraemer, V. Q. Chiu, and J. G. Hering, "Influence of pH and Competitive Adsorption on the Kinetics of Ligand-Promoted Dissolution of Aluminum Oxide," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32 p. 2876, 1998.
- [245] M. R. Das and S. Mahiuddin, "Kinetics and adsorption behaviour of benzoate and phthalate at the [alpha]-alumina-water interface: Influence of functionality," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 264, pp. 90-100, 2005.

- [246] V. M. Gun'ko, V. I. Zarko, I. F. Mirnyuk, E. V. Goncharuk, N. V. Guzenko, M. V. Borysenko, *et al.*, "Surface electric and titration behaviour of fumed oxides," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 240, pp. 9-25, 2004.
- [247] M. Kosmulski, "pH-dependent surface charging and points of zero charge: III. Update," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 298, pp. 730-741, 2006.
- [248] S. Goldberg, J. A. Davis, and J. D. Hem, "The Environmental Chemistry of Aluminum," G. S. Ed., Ed., ed: CRC Press Inc, 1989.
- [249] H. P. Boehm, "Acidic and basic properties of hydroxylated metal oxide surfaces," *Discussions of the Faraday Society*, vol. 52, pp. 264 - 275, 1971.
- [250] J. P. Hsu, *Interfacial forces and fields: theory and applications* vol. 85: CRC Press, 1999.
- [251] C.-P. Huang and W. Stumm, "Specific adsorption of cations on hydrous γ -Al₂O₃," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 43, pp. 409-420, 1973.
- [252] P. Somasundaran, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*: Taylor & Francis, 2006.
- [253] J. Quiñones, N. Rodríguez Villagra, E. Iglesias, J. M. Nieto, C. Palomo, and A. Martínez Esparza, "Evaluación de las concentraciones máximas de radionucleidos en las inmediaciones al término fuente," Ciemat, Madrid 2009.
- [254] J. Hsu and A. Nacu, "An experimental study on the rheological properties of aqueous ceria dispersions," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 274 pp. 277-284, 2004.
- [255] L. A. De Faria and S. Trasatti, "The Point of Zero Charge of CeO₂," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 167 pp. 352-357, 1994.
- [256] H. P. Boehm, "Functional Groups on the Surfaces of Solids," vol. 5, ed, 1966, pp. 533-544.
- [257] M. Olsson, A. M. Jakobsson, and Y. Albinsson, "Surface Charge Densities of Two Actinide(IV) Oxides: UO₂ and ThO₂," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 256, pp. 256-261, 2002.
- [258] S. Ardizzone, M. G. Cattania, and P. Lugo, "Interfacial electrostatic behaviour of oxides: correlations with structural and surface parameters of the phase," *Electrochimica Acta*, vol. 39, pp. 1509-1517, 1994.
- [259] W. Smit and C. L. M. Holten, "Zeta-potential and radiotracer adsorption measurements on EFG α -Al₂O₃ single crystals in NaBr solutions," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 78, pp. 1-14, 1980.
- [260] W. Stumm and J. Morgan, *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3rd ed. New York, 1996.
- [261] K. F. Hayes, G. Redden, W. Ela, and J. O. Leckie, "Surface Complexation Models: An Evaluation of Model Parameter Estimation using Fiteql and Oxide Mineral Titration Data," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 142, pp. 448-469 1991.
- [262] M. C. Jodin, F. Gaboriaud, and B. Humbert, "Limitations of Potentiometric Studies to Determine the Surface Charge of Gibbsite γ -Al(OH)₃ Particles," *J. Colloids Interface Sci.*, vol. 287, pp. 581-589, 2005.
- [263] *Handbook of Soil Sciences: Properties and Processes*, Second Edition ed.: CRC Press, 2011.
- [264] S. Pivovarov, "Surface Structure and Site Density of the Oxide-Solution Interface," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 196, pp. 321-323, 1997.

- [265] C. M. Koretsky, D. A. Sverjensky, and N. Sahai, "A model of surface site types on oxide and silicate minerals based on crystal chemistry; implications for site types and densities, multi-site adsorption, surface infrared spectroscopy, and dissolution kinetics " *American Journal of Science*, vol. 298, pp. 349-438, 1998.
- [266] T. Hiemstra, W. H. Van Riemsdijk, and G. H. Bolt, "Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach: I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 133, pp. 91-104, 11// 1989.
- [267] F. Clarens, J. de Pablo, I. Casas, J. Giménez, and M. Rovira, "Surface site densities of uranium oxides: UO_2 , U_3O_8 ," in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVII*. vol. 807, V. M. Oversby and L. O. Werme, Eds., ed: Materials Research Society, 2003, pp. 71-76.
- [268] V. Neck, M. Altmaier, and T. Fanghänel, "Solubility of plutonium hydroxides/hydrous oxides under reducing conditions and in the presence of oxygen," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 10, pp. 959-977, 10// 2007.
- [269] V. Neck, M. Altmaier, and T. Fanghänel, "Thermodynamic data for hydrous and anhydrous $\text{PuO}_{2+x}(\text{s})$," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 444, pp. 464-469, 2007.
- [270] J. M. Haschke and R. L. Bassett, "Control of plutonium dioxide solubility by amorphous tetrahydroxide: a critical review of the model," *Radiochimica Acta* vol. 90, pp. 505-509, 2002.
- [271] S. A. Hayes, P. Yu, T. J. O'Keefe, M. J. O'Keefe, and J. O. Stoffer, "The Phase Stability of Cerium Species in Aqueous Systems. I. E-pH Diagram for the $\text{Ce-HClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ System," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 149, pp. C623-C630, 2002.
- [272] J. M. Haschke, T. H. Allen, and L. A. Morales, *Science*, vol. 287, pp. 285-287, 2000.
- [273] V. Neck, R. Knopp, and J. I. Kim, "Solubility, Hydrolysis and Colloid Formation of Plutonium(IV)," *Radiochimica Acta*, vol. 86, pp. 101-108, 1999.
- [274] T. Fanghänel, J. I. Kim, P. Paviet, R. Klenze, and W. Hauser, *Radiochimica Acta*, vol. 66/67, pp. 81-87, 1994.
- [275] J. Quiñones, "Ensayos de coprecipitación U - Pu en diferentes medios geológicos simulados," Madrid2005.
- [276] J. Quiñones, E. Iglesias, and A. Martínez Esparza, "Radiolysis effects on U - Pu co-precipitation experiments in granitic-bentonitic groundwater under oxidizing and anoxic conditions," *J. of Alloys and Compounds*, vol. 444-445, pp. 529-532, 2007.
- [277] N. Rodriguez, J. Quinones, J. Cobos, V. V. Rondinella, S. Van Winckel, J. Somers, *et al.*, "Radionuclide release from irradiated Th-Pu mox fuel," in *European Nuclear Society*, 2010.
- [278] M. H. Rand, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, and D. Rai, Eds., *Chemical Thermodynamics of Thorium* (Chemical Thermodynamics. Paris: OCDE-NEA, 2008, p.^pp. Pages.
- [279] D. L. Fillmore, "Parameter Selection For Department of Energy Spent Nuclear Fuel To Be Used in the Yucca Mountain Viability Assessment," Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, Idaho 1998.
- [280] N. Rodríguez-Villagra, C. Palomo, E. Iglesias, and J. Quiñones, "Nuevas tasas de disolución del combustible en condiciones de almacén para distintos entornos geoquímicos," CIEMAT, Madrid, Spain2012.
- [281] C. Poinssot, C. Ferry, M. Kelm, B. Grambow, A. Martínez Esparza, L. Johnson, *et al.*, *Final report of the european project Spent Fuel Stability under repository conditions* vol. CEA-R-6093. Saclay, 2005.

- [282] ENRESA, "ENRESA - 2003. Evaluación del comportamiento y de la seguridad de un almacén geológico profundo de residuos radiactivos de alta actividad en arcilla. Proceso de selección del elemento combustible de referencia," ENRESA, Madrid 49-1PP-L-A2-01 Rev.0, Abril 2003 2003.
- [283] A. Martínez Esparza, E. Cera, Z. Andriambololona, J. Bruno, J. Cáceres, C. Cachoir, *et al.*, "D13. Mathematical Model Development and Experiments Integration in the MAM. WP4: Matrix Model Construction. Contract N° FIKW-CT-2001-20192 SFS," in *European Commission. 5th Euratom Framework Programme 1998-2002. Key Action: Nuclear Fission*, A. Martínez Esparza and E. Cera, Eds., ed. Madrid, 2004, p. 54.
- [284] J. Bruno, E. Cera, L. Duro, T. E. Eriksen, and L. O. Werme, "A Kinetic Model for the Stability of Spent Nuclear Matrix under Oxidic Conditions. J. of Nuclear Materials Vol. 238, 110-120.," *J. Nucl. Mater.*, vol. 238, pp. 110-120, 1996.
- [285] J. Quiñones, J. A. Serrano, P. Díaz, J. L. Rodríguez, J. Bruno, E. Cera, *et al.*, "Cálculo de la generación de productos radiolíticos en agua por radiación alfa. Determinación de la velocidad de alteración de la matriz del combustible gastado.," in *Publicación técnica ENRESA*. vol. 2/2000, ed: ENRESA, 2000.
- [286] E. Östhols, "Some Processes Affecting the Mobility of Thorium in Natural Ground Waters," Department of Chemistry, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 1994.
- [287] R. Grauer, "Solubility Limitations: An "Old Timer's" View," in *Modelling in Aquatic Chemistry*, O. NEA, Ed., ed Paris, 1997, pp. 131-152.
- [288] M. C. Stennett, C. L. Corkhill, L. A. Marshall, and N. C. Hyatt, "Preparation, characterisation and dissolution of a CeO₂ analogue for UO₂ nuclear fuel," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 432, pp. 182-188, 2013.
- [289] B. Wierczinski, S. Helfer, M. Ochs, and G. Skarnemark, "Solubility Measurements and Sorption Studies of Thorium in Cement Pore Water," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 271-273, pp. 272-276, 1998.

8 Anexo de Tablas

Tabla 8-I ^{232}Th , ^{230}Th , ^{238}U y ^{239}Pu decay series [86].

RN parent	Product	$t_{1/2}$	Branching	Decay mode
^{232}Th				
Th232	Ra228	4.43E+17 s	100%	α
Th232		4.43E+17 s	1.40E-11	Spontaneous fission
Ra228	Ac228	1.81E+8 s	100%	β^-
Ac228	Th228	2.21E+4 s	100%	β^-
Th228	Ra224	6.03E+7 s	100%	α
Ra224	Rn220	3.16E+5 s	100%	α
Rn220	Po216	55.60 s	100%	α
Po216	Pb212	0.14 s	100%	α
Pb212	Bi212	3.83E+4 s	100%	β^-
Bi212	Po212	3.63E+3 s	64.06%	β^-
Bi212	Tl208	3.63E+3s	35.94%	α
Po212	Pb208	2.99E-7 s	100%	α
Tl208	Pb208	183.18 s	100%	β^-
^{230}Th				
Th230	Ra226	2.38E+12 s	100%	α
Th230		2.38E+12 s	2.50E-13	Spontaneous fission
Ra226	Rn222	5.05E+10 s	100%	α
Rn222	Po218	3.30E+5 s	100%	α
Po218	Pb214	185.88 s	99.98%	α
Po218	At218	185.88 s	0.02%	β^-
Pb214	Bi214	1608.0 s	100%	β^-
At218	Bi214	1.50 s	99.90%	α
At218	Rn218	1.50 s	0.10%	β^-
Bi214	Po214	1.19E+4 s	99.98%	β^-
Bi214	Tl210	1.19E+4 s	0.02%	α
Rn218	Po214	0.04 s	100%	α
Po214	Pb210	0.00016 s	100%	α
Tl210	Pb210	78.00 s	99.99%	β^-
Tl210	Pb209	78.00 s	0.01%	β^- followed by Neutron
Pb210	Bi210	7.01E+8 s	100%	β^-
Pb210	Hg206	7.01E+8 s	0.00%	α
Pb209	Bi209	1.17E+4 s	100%	β^-
Bi210	Po210	4.33E+5 s	100.00%	β^-
Bi210	Tl206	4.33E+5 s	0.00%	α
Hg206	Tl206	499.20 s	100%	β^-
Bi209	Tl205	6.00E+26 s	100%	α
Po210	Pb206	1.20E+7 s	100%	α
Tl206	Pb206	252.1200 s	100%	β^-
^{238}U				

Tabla 8-I ^{232}Th , ^{230}Th , ^{238}U y ^{239}Pu decay series [86] (cont.).

RN parent	Product	$t_{1/2}$	Branching	Decay mode
U238	Th234	1.41E+17 s	100%	α
U238		1.41E+17 s	0.00%	Spontaneous fission
Th234	Pa234m	2.08e+6 s	100%	β^-
Pa234m	U234	69.54 s	99.84%	β^-
Pa234m	Pa234	69.54 s	0.16%	Isomeric transition
U234	Th230	7.75E+12 s	100%	α
U234		7.75E+12 s	1.70E-11	Spontaneous fission
Pa234	U234	2.41E+4s	100%	β^-
Th230	Ra226	2.38E+12 s	100%	α
Th230		2.38E+12 s	2.50E-13	Spontaneous fission
Ra226	Rn222	5.05E+10 s	100%	α
Rn222	Po218	3.30E+5 s	100%	α
Po218	Pb214	185.88 s	99.98%	α
Po218	At218	185.88 s	0.02%	β^-
Pb214	Bi214	1608.00 s	100%	β^-
At218	Bi214	1.50 s	99.90%	α
At218	Rn218	1.50 s	0.10%	β^-
Bi214	Po214	1194.00 s	99.98%	β^-
Bi214	Tl210	1194.00 s	0.02%	α
Rn218	Po214	0.04 s	100%	α
Po214	Pb210	0.00016 s	100%	α
Tl210	Pb210	78.00 s	99.99%	β^-
Tl210	Pb209	78.00 s	0.01%	β^- followed by Neutron
Pb210	Bi210	7.01E+8 s	100%	β^-
Pb210	Hg206	7.01E+8 s	0.00%	α
Pb209	Bi209	1.17E+4 s	100%	β^-
Bi210	Po210	4.33E+5 s	100.00%	β^-
Bi210	Tl206	4.33E+5 s	0.00%	α
Hg206	Tl206	499.20 s	100%	β^-
Bi209	Tl205	6.00E+26 s	100%	α
Po210	Pb206	1.20E+7 s	100%	α
Tl206	Pb206	252.12 s	100%	β^-
^{239}Pu				
Pu239	U235m	7.61E+11	99.95%	α
Pu239	U235	7.61E+11	0.05%	α
Pu239		7.61E+11	3.10E-12	Spontaneous fission
U235m	U235	1560	100%	Isomeric transition
U235	Th231	2.22E+16	100%	α
U235		2.22E+16	7.20E-11	Spontaneous fission
Th231	Pa231	91872	100%	β^-
Pa231	Ac227	1.03E+12	100%	α
Pa231		1.03E+12	3.00E-12	Spontaneous fission
Ac227	Th227	6.87E+08	98.62%	β^-

Tabla 8-I ^{232}Th , ^{230}Th , ^{238}U y ^{239}Pu decay series [86] (cont.).

RN parent	Product	$t_{1/2}$	Branching	Decay mode
Ac227	Fr223	6.87E+08	1.38%	α
Th227	Ra223	1613952	100%	α
Fr223	Ra223	1320	99.99%	β^-
Fr223	At219	1320	0.01%	α
Ra223	Rn219	987552	100%	α
At219	Bi215	56	97%	α
At219	Rn219	56	3%	β^-
Rn219	Po215	3.96	100%	α
Bi215	Po215	462	100%	β^-
Po215	Pb211	0.001781	100.00%	α
Po215	At215	0.001781	0.00%	β^-
Pb211	Bi211	2166	100%	β^-
At215	Bi211	0.0001	100%	α
Bi211	Tl207	128.4	99.72%	α
Bi211	Po211	128.4	0.28%	β^-
Tl207	Pb207	286.2	100%	β^-
Po211	Pb207	0.516	100%	α

Tabla 8-II Review of the CeO₂ leaching test published.

Synthesis	Thermal treatment / °C	SSA (BET) / m ² ·g ⁻¹	Particle size / μm	Leaching test	[HNO ₃] / M	T / °C	S/V / m ⁻¹	R _L / g·m ⁻² ·d ⁻¹	R _L t / g·m ⁻² ·d ⁻¹	Ref
Oxalate precipitation	1000	2	5.9x1.6	Batch with renewal	0.1	60	10	3.20·10 ⁻⁶	(1.7 ±0.2)·10 ⁻⁵	[7]
					0.5			8.60·10 ⁻⁶		
					6			3.30·10 ⁻⁵		
					2			2.9·10 ⁻⁵		
					2			5.5·10 ⁻⁵		
Oxalate precipitation	300	110	8.2x2.2	Batch with renewal	2	60	5.5·10 ⁵	(1.1±1)·10 ⁻⁴	(1.2±0.3)·10 ⁻⁵	
	400	80						(6.7±1.5)·10 ⁻⁵	(7±3)·10 ⁻⁶	
	500	50	6.6x1.8				2.5·10 ⁵	(5.1±1.2)·10 ⁻⁵	(7±3)·10 ⁻⁶	
	600	11						(5.0±1.1)·10 ⁻⁵	(8±3)·10 ⁻⁶	
	700	4	6.6x1.85				2.0·10 ⁴	(2.6±1.5)·10 ⁻⁵	(8±3)·10 ⁻⁶	
	800	2-4	6.5x1.8					(1.8±1.1)·10 ⁻⁵	(5±3)·10 ⁻⁶	
	900	2-4						(2.7±1.2)·10 ⁻⁵	(8±3)·10 ⁻⁶	
	1000	2	5.9x1.6				1.0·10 ⁴	(8±6)·10 ⁻⁶	(3±3)·10 ⁻⁶	
	1100	2						(6±3)·10 ⁻⁶	(4±3)·10 ⁻⁶	
	1200	2						(1.4±0.3)·10 ⁻⁵		
Synthesis	Thermal treatment / °C	SSA (BET) / m ² ·g ⁻¹	Particle size / μm	Leaching test	[HNO ₃] / M	T / °C	S/V / m ⁻¹	R _L 0 (0-7 d) / g·m ⁻² ·d ⁻¹	R _L t (7-35 d) / g·m ⁻² ·d ⁻¹	
Oxalate precipitation	Calcination: 800°C Sintered (4h): 1700°C, air	0.074	75-150		0.01	90	185	(4.85±0.01)·10 ⁻⁴	(0.26±0.002)·10 ⁻⁴	[288]

Tabla 8-III Review of leaching test with ThO₂ found in the literature and conditions applied.

Reference	Compound	State	Ther. T.	test	Media	pH	T/ °C	m/V (g/dm ³)	S/V / m ⁻¹	BET / m ² /g	ΔBE T	Log Conc/M	RL / g·m ⁻² ·d ⁻¹
Neck et al [156]	ThO ₂ Alfa Aesar	Powder	ThO ₂ (99.99 %) 750 °C 8 h	renewal	0.1M NaCl-NaOH	11- 13.5	22					-9.3±0. 8	
	ThO ₂ (cr) obtained at 900 and 1600 °C	Powder	Th(NO ₃) 4·5H ₂ O FLUKA=		0.1M NaClO ₄	5.3- 7.2	T _{amb}	20					pH=1, 900°C
	a) from hydroxide	Powder	=> ThO ₂ /Th						22000	1.1-0.2 (900- 1600°C)		-10.3± 0.2	
	b) from nitrate	Powder	oxalate/ Th(OH) ₄ =>=>						11800 0	5.9		-9.6±0. 4	1.10·10 ⁻⁶
Hubert et al. [167]	c) from oxalate	Powder	Calcinati on (prewas hed in HNO ₃ 10 ⁻³ M, deionize d, electroly te (10 ⁻¹ - 10 ⁻⁴ M HNO ₃)									-10.6± 0.6	8.80·10 ⁻⁷
Fourrest et al. [143]	ThO ₂ (cr)	Sintere d pellet at 1450°C			Synthetic groundwater	6.6- 9.2	25					-10.3± 0.7	
							90					-8.3±0. 4	
	ThO ₂	powder	Oxalate and calcinati on at 1450°C	batch, 31 d	Deionized water	8.5 (end)	25	20				-10.23 ±0.4	
Moon [157]	ThO ₂ (cr) obtained from oxalate		700 °C		0.1M NaClO ₄	6-13	18					-8.2±0. 3	
Wierczinski [289]	ThO ₂ (microcryst.)				Cementitious pore water	12.5- 13.1	22					-9.6±0. 4	
Clapereade [7]	ThO ₂		Th(NO ₃) ₃	renewal, 300d	5M HNO ₃		25	20	20000			-5.19	(1.7±0.1)· 10 ⁻⁷

Tabla 8-IV ThO₂ leaching results published in Redupp Project (2014). All were carried out at 25°C starting from commercial ThO₂ (BDH Lab.). Powder was sintered at 1300-1700°C 4h and sieved [6].

Size	Leaching test	Media	pH	Log [Th] /M	Log [Th] (ultrafiltered) /M	R _L (1)/ mol·(g·s) ⁻¹	R _L (2)/ mol·(g·s) ⁻¹
2-4 mm	115 d, Atmospheric cond.	0.1 M NaCl	6	-12.30	-12.30	3.225·10 ⁻¹⁹	
2-4 mm	115 d, Atmospheric cond.	10 mM NaCl + 2 mM NaHCO ₃	8	-11.70	-11.52	5.6·10 ⁻¹⁸	
2-4 mm	90 d, Ar, glove box	0.1 M NaCl	4-5	-10	-9.71	1.25·10 ⁻¹⁶	2.2·10 ⁻¹⁷
2-4 mm		0.01 M HNO ₃	2	-7.22	-7.30	2.35·10 ⁻¹⁴	1.7·10 ⁻¹⁴
80-160 µm		0.1 M NaCl	5-6	-10.05	-10.05	9.55·10 ⁻¹⁶	3.35·10 ⁻¹⁶
80-160 µm		0.01 M HNO ₃	2	-7.52	-7.52	7.85·10 ⁻¹⁴	2.85·10 ⁻¹⁴

Tabla 8-V Ecuaciones de recombinación del agua consideradas en el MAM.

Ec. nº	Reacción	K _{cinética} (M ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	H ₂ O = H ⁺ + OH ⁻	k(1) = 2.599E-05
2	H ⁺ + OH ⁻ = H ₂ O	k(2) = 1.430E+11
3	H ₂ O ₂ = H ⁺ + HO ₂ ⁻	k(3) = 3.560E-02
4	H ⁺ + HO ₂ ⁻ = H ₂ O ₂	k(4) = 2.000E+10
5	E ⁻ + H ₂ O = H + OH ⁻	k(5) = 1.900E+01
6	H + OH ⁻ = E ⁻ + H ₂ O	k(6) = 2.200E+07
7	OH + OH ⁻ = H ₂ O + O ⁻	k(7) = 1.300E+10
8	O ⁻ + H ₂ O = OH + OH ⁻	k(8) = 1.800E+06
9	HO ₂ = H ⁺ + O ₂ ⁻	k(9) = 8.000E+05
10	H ⁺ + O ₂ ⁻ = HO ₂	k(10) = 5.000E+10
11	E ⁻ + H ⁺ = H	k(11) = 2.300E+10
12	E ⁻ + E ⁻ = H ₂ + OH ⁻ + OH ⁻	k(12) = 5.500E+09
14	E ⁻ + O ₂ ⁻ = HO ₂ ⁻ + OH ⁻	k(14) = 1.300E+10
15	E ⁻ + HO ₂ = HO ₂ ⁻	k(15) = 2.000E+10
16	E ⁻ + H ₂ O ₂ = OH + OH ⁻	k(16) = 1.100E+10
17	E ⁻ + O ₂ = O ₂ ⁻	k(17) = 1.900E+10
18	E ⁻ + HO ₂ ⁻ = O ⁻ + OH ⁻	k(18) = 3.500E+09
19	OH + OH = H ₂ O ₂	k(19) = 5.500E+09b
20	OH + E ⁻ = OH ⁻	k(20) = 3.000E+10
21	OH + H = H ₂ O	k(21) = 7.000E+09
22	OH + HO ₂ = H ₂ O + O ₂	k(22) = 6.600E+09
23	OH + O ₂ ⁻ = O ₂ + OH ⁻	k(23) = 1.000E+10
24	OH + H ₂ O ₂ = HO ₂ + H ₂ O	k(24) = 2.700E+07
25	OH + H ₂ = H + H ₂ O	k(25) = 3.400E+07
26	OH + HO ₂ ⁻ = HO ₂ + OH ⁻	k(26) = 7.500E+09
27	H + H = H ₂	k(27) = 7.800E+09
28	H + O ₂ ⁻ = HO ₂ ⁻	k(28) = 2.000E+10
29	H + HO ₂ = H ₂ O ₂	k(29) = 1.000E+10
30	H + H ₂ O ₂ = H ₂ O + OH	k(30) = 9.000E+07
31	H + O ₂ = HO ₂	k(31) = 2.100E+10

Tabla 8-V Ecuaciones de recombinación del agua consideradas en el MAM (cont.)

Ec. nº	Reacción	$K_{\text{cinética}} (M^{-1} \cdot s^{-1})$
32	$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	$k(32) = 8.400E+05$
33	$HO_2 + O_2^- = O_2 + HO_2^-$	$k(33) = 9.600E+07$
34	$O_2^- + O_2^- = HO_2^- + O_2 - H^+$	$k(34) = 1.800E+09$
35	$OH + O^- = HO_2^-$	$k(35) = 1.800E+10$
36	$H_2O_2 = H_2O + O$	$k(36) = 1.000E-03$
37	$O + O = O_2$	$k(37) = 1.000E+09$

Tabla 8-VI. Reacciones de recombinación de carbonatos consideradas en el MAM

Ec. nº	Reacción	$K_{\text{cinética}} (M^{-1} \cdot s^{-1})$
38	$H^+ + CO_3^{2-} = HCO_3^-$	$k(38)=5.000E10$
39	$CO_2 + H_2O = H^+ + HCO_3^-$	$k(39)=2.000E04$
40	$H^+ + HCO_3^- = CO_2 + H_2O$	$k(40)=5.000E10$
41	$HCO_3^- + H^+ = CO_3^{2-}$	$k(41)=2.000E00$
42	$CO_2 + E^- = CO_2^-$	$K(42)=7.700E09$
43	$HCO_3^- + OH = CO_3^- + H_2O$	$k(43)=8.500E06$
44	$CO_3^{2-} + OH = CO_3^- + OH^-$	$k(44)=3.900E08$
45	$HCO_3^- + H = H_2 + CO_3^-$	$k(45)=4.400E04$
46	$CO_3^{2-} + E^- = CO_2^- + OH^- + OH^- - H_2O$	$k(46)=3.900E05$
47	$CO_3^- + CO_3^- = C_2O_6^{2-}$	$k(47)=1.400E07$
48	$CO_3^- + H_2O_2 = CO_3^{2-} + O_2^- + H^+ + H^+$	$k(48)=9.800E05$
49	$CO_3^- + HO_2^- = CO_3^{2-} + O_2 + H^+$	$k(49)=1.000E07$
50	$CO_3^- + O_2^- = CO_3^{2-} + O_2$	$k(50)=4.000E08$
51	$CO_3^- + CO_2^- = CO_3^{2-} + CO_2$	$k(51)=3.000E08$
52	$CO_2^- + E^- = HCOO^- + OH^- - H_2O$	$k(52)=1.000E09$
53	$CO_2^- + CO_2^- = C_2O_4^{2-}$	$k(53)=6.500E08$
54	$CO_2^- + O_2 = CO_2 + O_2^-$	$k(54)=2.000E09$
55	$CO_2^- + H_2O_2 = CO_2 + OH^- + OH^-$	$k(55)=7.300E05$
56	$CO_2^- + HCO_3^- = HCOO^- + CO_3^-$	$k(56)=1.000E03$
57	$C_2O_6^{2-} = C_2O_4^{2-} + O_2$	$k(57)=1.000E00$
58	$C_2O_6^{2-} = HO_2^- + OH^- + CO_2 + CO_2 - H_2O$	$k(58)=2.000E02$
59	$CO_3^- + C_2O_4^{2-} = C_2O_4^- + CO_3^{2-}$	$k(59)=3.000E03$
60	$C_2O_4^{2-} + E^- = C_2O_4^{3-}$	$k(60)=3.100E07$

Tabla 8-VI Reacciones de recombinación de carbonatos consideradas en el MAM (cont.).

Ec. nº	Reacción	$K_{\text{cinética}} (\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
61	$\text{C2O4}^{2-} + \text{OH}^- = \text{C2O4}^- + \text{OH}^-$	$k(61)=7.700\text{E}06$
62	$\text{CO3}^- + \text{HCOO}^- = \text{HCO3}^- + \text{CO2}^-$	$k(62)=1.500\text{E}05$
63	$\text{HCOO}^- + \text{OH}^- = \text{H2O} + \text{CO2}^-$	$k(63)=3.200\text{E}09$
64	$\text{HCOO}^- + \text{H}^+ = \text{H2} + \text{CO2}^-$	$k(64)=2.100\text{E}08$
65	$\text{HCOO}^- + \text{E}^- = \text{H2} + \text{CO2}^- - \text{H}^+$	$k(65)=8.000\text{E}08$

Tabla 8-VII. Reacciones de recombinación de los cloruros consideradas en el MAM.

Ec. nº	Reacción	$K_{\text{cinética}} (\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
66	$\text{OH} + \text{Cl}^- = \text{ClOH}^-$	$k(66) = 4.300\text{E}+09$
67	$\text{OH} + \text{HClO} = \text{ClO} + \text{H2O}$	$k(67) = 9.000\text{E}+09$
68	$\text{OH} + \text{ClO2}^- = \text{ClO2} + \text{H2O} - \text{H}^+$	$k(68) = 6.300\text{E}+09$
69	$\text{E}^- + \text{Cl} = \text{Cl}^- + \text{H2O}$	$k(69) = 1.000\text{E}+10$
70	$\text{E}^- + \text{Cl2}^- = \text{Cl}^- + \text{Cl}^- + \text{H2O}$	$k(70) = 1.000\text{E}+10$
71	$\text{E}^- + \text{ClOH}^- = \text{Cl}^- + \text{OH}^- + \text{H2O}$	$k(71) = 1.000\text{E}+10$
72	$\text{E}^- + \text{HClO} = \text{ClOH}^-$	$k(72) = 5.300\text{E}+10$
73	$\text{E}^- + \text{Cl2} = \text{Cl2}^-$	$k(73) = 1.000\text{E}+10$
74	$\text{E}^- + \text{Cl3}^- = \text{Cl2}^- + \text{Cl}^-$	$k(74) = 1.000\text{E}+10$
75	$\text{E}^- + \text{ClO2}^- = \text{ClO} + \text{OH}^- - \text{H}^+$	$k(75) = 4.500\text{E}+10$
76	$\text{E}^- + \text{ClO3}^- = \text{ClO2} + \text{OH}^- - \text{H}^+$	$k(76) = 0.000\text{E}+00$
77	$\text{H} + \text{Cl} = \text{Cl}^- + \text{H}^+$	$k(77) = 1.000\text{E}+10$
78	$\text{H} + \text{Cl2}^- = \text{Cl}^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+$	$k(78) = 8.000\text{E}+09$
79	$\text{H} + \text{ClOH}^- = \text{Cl}^- + \text{H2O}$	$k(79) = 1.000\text{E}+10$
80	$\text{H} + \text{Cl2} = \text{Cl2}^- + \text{H}^+$	$k(80) = 7.000\text{E}+09$
81	$\text{H} + \text{HClO} = \text{ClOH}^- + \text{H}^+$	$k(81) = 1.000\text{E}+10$
82	$\text{H} + \text{Cl3}^- = \text{Cl2}^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+$	$k(82) = 1.000\text{E}+10$
83	$\text{HO2} + \text{Cl2}^- = \text{Cl}^- + \text{HCl} + \text{O2}$	$k(83) = 4.000\text{E}+09$
84	$\text{HCl} = \text{Cl}^- + \text{H}^+$	$k(84) = 5.000\text{E}+05$
85	$\text{HO2} + \text{Cl2} = \text{Cl2}^- + \text{H}^+ + \text{O2}$	$k(85) = 1.000\text{E}+09$
86	$\text{HO2} + \text{Cl3}^- = \text{Cl2}^- + \text{HCl} + \text{O2}$	$k(86) = 1.000\text{E}+09$
87	$\text{O2}^- + \text{Cl2}^- = \text{Cl}^- + \text{Cl}^- + \text{O2}$	$k(87) = 1.200\text{E}+10$
88	$\text{O2}^- + \text{HClO} = \text{ClOH}^- + \text{O2}$	$k(88) = 7.500\text{E}+06$
89	$\text{H2O2} + \text{Cl2}^- = \text{HCl} + \text{HCl} + \text{O2}^-$	$k(89) = 1.400\text{E}+05$

Tabla 8-VII Reacciones de recombinación de los cloruros consideradas en el MAM (cont.).

Ec. nº	Reacción	K _{cinética} (M ⁻¹ ·s ⁻¹)
90	H ₂ O ₂ + Cl ₂ = HO ₂ + Cl ₂ ⁻ + H ⁺	k(90) = 1.900E+02
91	H ₂ O ₂ + HClO = HCl + H ₂ O + O ₂	k(91) = 1.700E+05
92	OH ⁻ + Cl ₂ ⁻ = ClOH ⁻ + Cl ⁻	k(92) = 7.300E+06
93	OH ⁻ + Cl ₂ = HClO + Cl ⁻	k(93) = 1.000E+10
94	H ⁺ + ClOH ⁻ = Cl + H ₂ O	k(94) = 2.100E+10
95	H ₂ O + Cl ₂ O ₂ = HClO + ClO ₂ ⁻ + H ⁺	k(95) = 2.000E+02
96	H ₂ O + Cl ₂ O ₂ = O ₂ + HClO + HCl	k(96) = 0.000E+00
97	H ₂ O + Cl ₂ O = HClO + HClO	k(97) = 1.000E+02
98	H ₂ O + Cl ₂ O ₄ = ClO ₂ ⁻ + ClO ₃ ⁻ + H ⁺ + H ⁺	k(98) = 1.000E+02
99	H ₂ O + Cl ₂ O ₄ = HClO + HCl + O ₄	k(99) = 1.000E+02
100	O ₄ = O ₂ + O ₂	k(100) = 1.000E+05
101	Cl ⁻ + Cl = Cl ₂ ⁻	k(101) = 2.100E+10
102	Cl ⁻ + ClOH ⁻ = Cl ₂ ⁻ + OH ⁻	k(102) = 9.000E+04
103	Cl ⁻ + HClO = Cl ₂ + OH ⁻	k(103) = 6.000E-02
104	Cl ⁻ + Cl ₂ = Cl ₃ ⁻	k(104) = 1.000E+04
105	ClOH ⁻ = OH + Cl ⁻	k(105) = 6.100E+09
106	Cl ₂ ⁻ = Cl + Cl ⁻	k(106) = 1.100E+05
107	Cl ₂ ⁻ + Cl ₂ ⁻ = Cl ₃ ⁻ + Cl ⁻	k(107) = 7.000E+09
108	Cl ₃ ⁻ = Cl ₂ + Cl ⁻	k(108) = 5.000E+04
109	ClO + ClO = Cl ₂ O ₂	k(109) = 1.500E+10
110	ClO ₂ + ClO ₂ = Cl ₂ O ₄	k(110) = 1.000E+02
111	Cl ₂ O ₂ + ClO ₂ ⁻ = ClO ₃ ⁻ + Cl ₂ O	k(111) = 1.000E+02
112	E ⁻ + ClO ₃ ⁻ = ClO ₃₂ ⁻	k(112) = 1.600E+05
113	ClO ₃₂ ⁻ + OH = OH ⁻ + ClO ₃ ⁻	k(113) = 1.000E+10
114	ClO ₃₂ ⁻ + O ⁻ = OH ⁻ + ClO ₃ ⁻ - H ⁺	k(114) = 1.200E+09
115	HClO + HClO = Cl ⁻ + ClO ₂ ⁻ + H ⁺ + H ⁺	k(115) = 6.000E-09
116	ClO ₂ ⁻ + HClO = Cl ⁻ + ClO ₃ ⁻ + H ⁺	k(116) = 9.000E-07
117	HClO + HClO = O ₂ + HCl + HCl	k(117) = 3.000E-10
118	HClO + Cl = Cl ₂ = HClO + Cl	k(118) = 9.000E03
119	Cl ₂ = HClO + Cl ⁻ + H ⁺ - H ₂ O	k(119) = 1.500E01

Tabla 8-VIII. Características superficiales de la celdilla unidad.

Ficha ICCD	Sistema	Fase	V cu/Å ³	Nº cat. cu	V / Å ³	Nºat/site	Plano	I/%	a / Å	site/ nm ⁻²
00-043-1484		Al ₂ O ₃	254.84	12	21.2366	2	(001)			
							(110)		2.38	2.802
							(113)		2.09	2.456
00-042-1462	Cubico	ThO ₂	175.33	4	43.8325	2	(111)		3.23	1.843
							(200)		2.80	1.596
							(111)	100	3.24	1.838
00-065-0289	Cubico	ThO ₂	175.99	4	43.9975	2	(200)	35.3	2.80	1.592
							(220)	44.4	1.98	1.126
							(311)	38.2	1.69	0.960
							(111)	100	3.12	1.971
00-034-0394	Cubico	CeO ₂	158.46	4	39.615	2	(220)	52	1.91	1.208
							(311)	42	1.63	1.030
							(111)	84.7	3.35	0.986
98-016-0221	Monoclínico	Ce ₂ O ₃	509.97	6	84.995	2	(401)	86	3.19	0.939
							(40-2)	90.9	3.12	0.917
							(310)	83.7	2.99	0.879
							(11-2)	100	2.92	0.859
							(111)	100	3.15	1.930
00-041-1422	Cubico	UO ₂	163.4	4	40.85	2	(200)	50	2.73	1.673
							(220)	50	1.93	1.183
00-005-0550	Cubico	UO ₂	163.51	4	40.8775	2	(111)	100	3.16	1.931
							(200)	48	2.74	1.673
03-065-0286	Cubico	UO ₂	172.62	4	43.155	2	(111)	100	3.21	1.862
							(200)	35.1	2.78	1.613

Tabla 8-VIII Características superficiales de la celdilla unidad (cont.).

Ficha ICCD	Sistema	Fase	V cu/Å ³	Nº cat. cu	V / Å ³	Nºat/site	Plano	I/%	a / Å	site/ nm ⁻²
							(220)	41.6	1.97	1.140
00-009-0206	Cubico	UO _{2.25}	160.72	4	40.18	2	(311)	100	1.64	1.018
							(422)	100	1.11	0.691
							(511)	100	1.05	0.651
01-075-0944	Cubico	UO _{2.25}	10261	64	160.3242188	2	(211)	0.2	8.87	1.383
							(220)	0.1	7.68	1.198
							(444)	100	3.14	0.489
01-075-0456	Cubico	UO _{2.34}	158.34	4	39.585	2	(111)	100	3.12	1.973
							(220)	44.7	1.91	1.208
							(200)	39.3	2.71	1.709
00-024-1363	Monoclínico	UO _{2.5}	80.21	2	40.105	2	(111)	60	3.11	1.937
							(220)	40	1.91	1.191
							(040)	100	1.36	0.850
							(252)	100	0.95	0.593

Tabla 8-IX Caracterización post lixiviación de los materiales ensayados.

Ref. muestra	Medio	m / g	ASE (BET) / m ² ·g ⁻¹		Distribución de tamaños de partícula / μm						pH		pe	
			Pre	Post	D(v, 0.9)	D(v, 0.1)	D(v, 0.5)	D(v, 0.9)	D(v, 0.1)	D(v, 0.5)	Inic	final	Inic	final
Ce1-MQ4	MQ	0.2067	73 ± 1	57 ± 1	No procede						6.72	8.12	7.88	6.32
Ce2-MQ5	MQ	0.2215	88 ± 1	63 ± 2								8.51		0.19
Ce3-C4	CB	0.2008	69 ± 1	60 ± 1							8.79	9.72	6.69	5.35
Ce4-C5	CB	0.223	85 ± 2	62 ± 1								9.69		3.93
Ce1-V4	V	0.2077	57 ± 1	1.53 ± 0.05							7.62	8.71	6.04	6.46
Ce3-V4	V	0.20	60 ± 1	1.22 ± 0.05								8.87		6.14
Ce-MQ4	MQ	2.5314	5.93 ± 0.01	4.97 ± 0.06				21.52	9.02	15.37	6.72	5.08	7.88	7.59
Ce-MQ5	MQ	2.5622		6.16 ± 0.03				11.23	8.74	9.76		5.02		0.22
Ce-MQ6	MQ	2.5598		6.08 ± 0.03				11.09	8.62	9.54	5.39	6.46	7.20	8.08
Ce-MQ7	MQ	2.5373		-				10.4	8.63	9.42		4.91		8.27
Ce-C4	CB	2.5622		5.42 ± 0.03				10.2	8.58	9.28	8.79	8.90	6.69	5.84
Ce-C5	CB	2.5866		3.61 ± 0.03				27.01	11.1	18.9		9.38		3.94
Ce-V4	V	2.553		3.78 ± 0.03				21.5	9.01	15.35		8.66	6.04	5.12
Ce-V5	V	2.5537		3.35 ± 0.03				10.74	8.64	9.48	7.73	8.84		4.33
			Pre	Post	D(v, 0.9)	D(v, 0.1)	D(v, 0.5)	D(v, 0.9)	D(v, 0.1)	D(v, 0.5)	Inic	final	Inic	final
Th-MQ4	MQ	0.9859	8.29 ± 0.02	5.37 ± 0.06	5.77	4.34	5.03	10.2	8.58	9.28	6.72	5.91	7.88	6.86
Th-MQ5	MQ	0.988		7.33 ± 0.06				10.2	8.58	9.28		6.20		0.27
Th-C4	CB	0.9557		6.57 ± 0.05				10.2	8.58	9.28	8.79	9.74	6.69	4.64
Th-C5	CB	1.009		2.19 ± 0.02				10.2	8.58	9.28		8.95		4.45
Th-V4	V	1.0487		4.75 ± 0.04				10.2	8.58	9.28	7.73	9.25	6.04	5.01
Th-V5	V	0.995		5.88 ± 0.05				10.2	8.58	9.28		8.78		4.34

Tabla 8-X Resultados finales.

Ref.	Mat	Forma	Medio	[Celf	[Ce]u	N _L (Celf	N _L (Ce]u	R _L (Celf	R _L (Ce]u	Δm (%)
				M	M	g·m ⁻²	g·m ⁻²	g·(m ² d) ⁻¹	g·(m ² d) ⁻¹	g
Ce1-MQ4	CeO ₂	Disco	MQ	(3 ± 5)·10 ⁻⁹	(5 ± 6)·10 ⁻¹⁰	(1 ± 1)·10 ⁻⁸	(1.6 ± 2)·10 ⁻⁹	(1.8 ± 3)·10 ⁻¹⁰	(1.8 ± 2)·10 ⁻¹¹	0.00224%
Ce2-MQ5			MQ	(1.4 ± 3)·10 ⁻⁸	(4 ± 4)·10 ⁻¹⁰	(7 ± 8)·10 ⁻⁸	(1 ± 1)·10 ⁻⁹	(7 ± 9)·10 ⁻¹⁰	(1 ± 0.9)·10 ⁻¹¹	0.00702%
Ce3-C4			CB	(4.5 ± 0.9)·10 ⁻⁷	(3 ± 1)·10 ⁻⁷	(1.4 ± 0.7)·10 ⁻⁶	(1.0 ± 0.3)·10 ⁻⁶	(2 ± 1)·10 ⁻⁸	(1.6 ± 0.9)·10 ⁻⁹	1.17632%
Ce4-C5			CB	(0.6 ± 1)·10 ⁻⁸	(0.5 ± 1)·10 ⁻⁷	(2 ± 4)·10 ⁻⁷	(2 ± 3)·10 ⁻⁷	(2 ± 3)·10 ⁻⁹	(1 ± 3)·10 ⁻⁹	0.65939%
Ce1-V4			V	(5 ± 2)·10 ⁻⁹	(4 ± 3)·10 ⁻⁹	(2 ± 0.6)·10 ⁻⁸	(1 ± 1)·10 ⁻⁸	(3 ± 2)·10 ⁻¹⁰	(2 ± 2)·10 ⁻¹⁰	0.00986%
Ce3-V4			V	(2 ± 3)·10 ⁻⁸	(2 ± 2)·10 ⁻⁹	(6.5 ± 9)·10 ⁻⁸	(7 ± 6)·10 ⁻⁹	(1.4 ± 2)·10 ⁻⁹	(1.1 ± 0.8)·10 ⁻¹¹	0.02817%
Ce-MQ4	CeO ₂	Polvo	MQ	(4 ± 2)·10 ⁻⁶	(3.4 ± 0.9)·10 ⁻⁶	(1.4 ± 0.5)·10 ⁻⁵	(1.1 ± 0.3)·10 ⁻⁵	(1.8 ± 0.3)·10 ⁻⁷	(1.5 ± 0.3)·10 ⁻⁷	1.29190%
Ce-MQ5			MQ	(5 ± 1)·10 ⁻⁶	(3.7 ± 0.7)·10 ⁻⁶	(1.5 ± 0.3)·10 ⁻⁵	(1.2 ± 0.2)·10 ⁻⁵	(2 ± 1)·10 ⁻⁷	(1 ± 1)·10 ⁻⁷	0.98284%
Ce-MQ6			MQ	(2 ± 2)·10 ⁻⁶	(1 ± 1)·10 ⁻⁶	(6 ± 5)·10 ⁻⁶	(4.2 ± 5)·10 ⁻⁶	(1.3 ± 1)·10 ⁻⁷	(0.9 ± 1)·10 ⁻⁷	0.01057%
Ce-MQ7			MQ	(2.8 ± 0.6)·10 ⁻⁶	(2.2 ± 0.5)·10 ⁻⁶	(8 ± 2)·10 ⁻⁶	(7 ± 2)·10 ⁻⁶	(1.5 ± 0.5)·10 ⁻⁸	(1.2 ± 0.3)·10 ⁻⁷	0.74629%
Ce-C4			CB	(1.0 ± 0.2)·10 ⁻⁷	(9 ± 2)·10 ⁻⁸	(2 ± 0.3)·10 ⁻⁷	(1.7 ± 0.3)·10 ⁻⁶	(3 ± 1)·10 ⁻⁸	(2 ± 1)·10 ⁻⁸	0.02304%
Ce-C5			CB	(4 ± 5)·10 ⁻⁸	(1 ± 2)·10 ⁻⁸	(1 ± 1)·10 ⁻⁷	(3 ± 6)·10 ⁻⁸	(1 ± 1)·10 ⁻⁹	(3 ± 5)·10 ⁻¹⁰	0.01931%
Ce-V4			V	(4 ± 2)·10 ⁻⁹	(3 ± 1)·10 ⁻¹⁰	(1.3 ± 0.7)·10 ⁻⁸	(1 ± 0.4)·10 ⁻⁹	(1.8 ± 0.)·10 ⁻¹⁰	(1.5 ± 1)·10 ⁻¹¹	0.00189%
Ce-V5			V	(1.9 ± 0.2)·10 ⁻⁹	(3.0 ± 0.1)·10 ⁻¹⁰	(6 ± 1)·10 ⁻⁹	(9.5 ± 0.2)·10 ⁻¹⁰	(8 ± 1)·10 ⁻¹¹	(1.20 ± 0.02)·10 ⁻¹¹	0.00101%

Ref.	Mat	Forma	Medio	[Th]f	[Th]u	N _L (Th)f	N _L (Th)u	R _L (Th)f	R _L (Th)u	Δm (%)
				M	M	g·m ⁻²	g·m ⁻²	g·(m ² d) ⁻¹	g·(m ² d) ⁻¹	g
Th-MQ4	ThO ₂	Polvo	MQ	(5 ± 9)·10 ⁻¹¹	(3.5 ± 4)·10 ⁻¹¹	(2 ± 4)·10 ⁻¹⁰	(0.8 ± 2)·10 ⁻¹⁰	(2 ± 3)·10 ⁻¹²	(0.8 ± 1)·10 ⁻¹²	0.00012%

Tabla 8-X Resultados finales (cont.).

Ref.	Mat	Forma	Medio	[Th]f	[Th]u	N _L (Th)f	N _L (Th)u	R _L (Th)f	R _L (Th)u	Δm (%)
Th-MQ5			MQ	M	M	g·m ⁻²	g·m ⁻²	g·(m ² ·d) ⁻¹	g·(m ² ·d) ⁻¹	g
				(3 ± 5)·10 ⁻¹¹	(3 ± 6)·10 ⁻¹²	(2 ± 2)·10 ⁻¹⁰	(2 ± 3)·10 ⁻¹¹	(2.5 ± 2)·10 ⁻¹²	(1.2 ± 6)·10 ⁻¹	0.00002%
Th-C4			CB	(1.0 ± 0.6)·10 ⁻⁷	(5 ± 6)·10 ⁻¹¹	(5 ± 3)·10 ⁻⁷	(2.5 ± 3)·10 ⁻¹⁰	(7.5 ± 6)·10 ⁻⁹	(3 ± 3)·10 ⁻¹²	0.11413%
Th-C5			CB	(2 ± 2)·10 ⁻⁸	(2 ± 2)·10 ⁻¹¹	(1 ± 0.7)·10 ⁻⁷	(9 ± 7)·10 ⁻¹¹	(1.2 ± 0.6)·10 ⁻⁹	(1 ± 0.7)·10 ⁻¹³	0.03563%
Th-V4			V	(2 ± 2)·10 ⁻⁸	(7 ± 6)·10 ⁻¹²	(8 ± 8)·10 ⁻¹⁰	(3 ± 3)·10 ⁻¹¹	(8 ± 8)·10 ⁻¹²	(4 ± 3)·10 ⁻¹³	0.00022%
Th-V5			V	(2 ± 2)·10 ⁻¹⁰	(1 ± 7)·10 ⁻¹²	(7.4 ± 0.1)·10 ⁻⁸	(1.4 ± 2)·10 ⁻¹¹	(0.8 ± 1)·10 ⁻¹¹	(1.5 ± 2)·10 ⁻¹³	0.00008%

Tabla 8-XI Parámetro de red calculado a partir de las muestras analizadas para una red cúbica tipo fluorita, mediante el programa CELREF.

Muestra	a / nm	Muestra	a / nm
01-081-0792 CeO ₂	0.54124	00-065-0289 ThO ₂	0.56040
PASTILLA			
Ce1-MQ4 fin	0.54105	-	
Ce2-MQ5 fin	0.54108		
Ce3-C4 fin	0.54104		
Ce4-C5 fin	0.54105		
Ce2-V4 fin	0.54108		
Ce4-V5 fin	0.54105		
POLVO			
CeO ₂ inicial	0.54088	ThO ₂ inicial	0.56007
Ce-MQ4 fin	0.54101	Th-MQ4 fin	0.55966
Ce-MQ5 fin	0.54107	Th-MQ5 fin	0.55962
Ce-C4 fin	0.54098	Th-C4 fin	0.55973
Ce-C5 fin	0.54099	Th-C5 fin	0.55969
Ce-V4 fin	0.54102	Th-V4 fin	0.55965
Ce-V5 fin	0.54100	Th-V5 fin	0.55935

Tabla 8-XII Concentraciones finales en disolución de los experimentos.

Agua ultrapura						
Promedio	[Pu] / mol·l ⁻¹	[Th] / mol·l ⁻¹	N _L (Pu)/ g·m ⁻²	R _L (Pu)/ g·(m ² ·d) ⁻¹	N _L (²³² Th)/ g·m ⁻²	R _L (²³² Th)/g·(m ² ·d) ⁻¹
(Th,Pu)O ₂ 9 % Pu	(3.15±0.03)·10 ⁻¹⁰	(2.96±0.06)·10 ⁻¹⁰	(1.11 ± 0.06)·10 ⁻⁴	(2.6 ± 0.2)·10 ⁻⁷	(9.0 ± 0.5) ·10 ⁻⁶	(2.1 ± 0.1) ·10 ⁻⁸
(Th,Pu)O ₂ 30 % Pu	(1.63±0.05)·10 ⁻⁹	(8.22±0.1)·10 ⁻¹⁰	(1.47 ± 0.09) ·10 ⁻⁴	(3.4 ± 0.2)·10 ⁻⁷	(3.1 ± 0.2) ·10 ⁻⁵	(7.4 ± 0.4) ·10 ⁻⁸
(Th,Pu)O ₂ -3% Irrad	(3.0 ± 0.6)·10 ⁻¹⁰	(4.3 ± 0.1) ·10 ⁻¹⁰	(1.66 ± 0.01) 10 ⁻²	(5.01 ± 0.01) 10 ⁻⁵	(3.44 ± 0.01) 10 ⁻⁵	(3.49 ± 0.01) 10 ⁻⁸
PuO ₂	(7.03±0.03)·10 ⁻⁹		(2.0 ± 0.1) ·10 ⁻⁴	(4.79 ± 0.03) ·10 ⁻⁷		
Agua mineral natural						
Promedio	[Pu] / mol·l ⁻¹	[Th] / mol·l ⁻¹	N _L (Pu)/ g·m ⁻²	R _L (Pu)/ g·(m ² ·d) ⁻¹	N _L (²³² Th)/ g·m ⁻²	R _L (²³² Th)/g·(m ² ·d) ⁻¹
(Th,Pu)O ₂ 9 % Pu	(3.88 ± 0.2)·10 ⁻¹¹	(3.20 ± 0.2) ·10 ⁻¹¹	(1.28 ± 0.08)·10 ⁻⁵	(3.0 ± 0.2)·10 ⁻⁸	(9.0 ± 0.5) ·10 ⁻⁷	(2.1 ± 0.1) ·10 ⁻⁹
(Th,Pu)O ₂ 30 % Pu	(1.015±0.002)·10 ⁻⁹	(1.01 ± 0.02)·10 ⁻¹⁰	(9.8 ± 0.5) ·10 ⁻⁵	(2.2 ± 0.2) ·10 ⁻⁷	(3.9 ± 0.2) ·10 ⁻⁶	(9.1 ± 0.5) ·10 ⁻⁹
(Th,Pu)O ₂ -3% Irrad	(7.65467 ± 2) ·10 ⁻⁹	(9.9 ± 2) ·10 ⁻¹²	(1.4 ± 0.2) ·10 ⁻¹	(4.3 ± 0.2) ·10 ⁻⁴	(2.7 ± 0.2) ·10 ⁻⁷	(2.9 ± 0.2) ·10 ⁻⁷
PuO ₂	(2.343 ± 0.003)·10 ⁻⁸		(5.2 ± 0.3)·10 ⁻⁴	(1.7 ± 0.1) ·10 ⁻⁶		
Agua 20 mM NaHCO ₃ + 10 mM NaCl						
Promedio	[Pu] / mol·l ⁻¹	[Th] / mol·l ⁻¹	N _L (Pu)/ g·m ⁻²	R _L (Pu)/ g·(m ² ·d) ⁻¹	N _L (²³² Th)/ g·m ⁻²	R _L (²³² Th)/g·(m ² ·d) ⁻¹
ThPuO ₂ 9 % Pu	(2.299 ± 0.07)·10 ⁻¹⁰	(1.17 ± 0.02)·10 ⁻⁹	(8.9 ± 0.5) ·10 ⁻⁵	(2.1 ± 0.1) ·10 ⁻⁷	(3.0 ± 0.2) ·10 ⁻⁵	(7.0 ± 0.4) ·10 ⁻⁸
ThPuO ₂ 30 % Pu	(1.06 ± 0.06)·10 ⁻⁹	(2.92 ± 0.02)·10 ⁻¹⁰	(9.7 ± 0.6) ·10 ⁻⁵	(2.3 ± 0.1) ·10 ⁻⁷	(1.13 ± 0.07)·10 ⁻⁵	(2.7 ± 0.2) ·10 ⁻⁸
(Th,Pu)O ₂ -3% Irrad	(3.3 ± 0.8) ·10 ⁻⁹	(8 ± 2) ·10 ⁻⁹	(6.9 ± 0.2) ·10 ⁻²	(2.9 ± 0.2) ·10 ⁻⁴	(2.8 ± 0.2) ·10 ⁻⁴	(1.2 ± 0.2) ·10 ⁻⁶
PuO ₂	(4.79 ± 0.03)·10 ⁻⁸		(1.2550 ± 0.07)·10 ⁻⁴	(2.9453 ± 0.2) ·10 ⁻⁷		

Tabla 8-XIII Resumen del análisis de sensibilidad realizado aplicando el modelo MAM a la disolución del ThO₂

Prueba	K1 (ThO ₂ +H ₂ O → ThO ₂ (hyd))	K2 (ThO ₂ (hyd) +H ⁺ → Th ⁴⁺)	ThO ₂	ThO ₂ (hyd)
ThO2MQ_37	1E-15	1E+01	1.24E-4	1E-11
ThO2MQ_38	1E-9	1E+01	1.24E-4	1E-11
ThO2MQ_39	1E-18	1E+01	1.24E-4	1E-11
ThO2MQ_40	1E-15	1E-1	1.24E-4	1E-11
ThO2MQ_41	1E-15	1E-4	1.24E-4	1E-11
ThO2MQ_42	1E-15	1E+01	1.24E-4	1E-11
ThO2MQ_43	1E-15	1E+01	1.24E-4	1E-9
ThO2MQ_44	1E-15	1E+01	1.24E-4	1E-13
ThO2MQ_45	1E-15	1E+00	1.24E-4	1E-11
ThO2MQ_46	1E-15	1E+00	1.24E-4	1E-9
ThO2MQ_47	1E-9	1E+00	1.24E-4	1E-11
ThO2MQ_48	1E-18	1E+00	1.24E-4	1E-11
ThO2MQ_45	1E-15	1E+00	1.24E-4	1E-11

Tabla 8-XIV Pruebas realizadas para la modelación de los ensayos de lixiviación realizados en medio acuoso.

Prueba	k1 / dm ³ ·(mol·s) ⁻¹	k2 / dm ³ ·(mol·s) ⁻¹	Conc inicial/M			
	ThO2 +H2O =Thhyd	Thhyd+H+ =Th4+	ThO2	Thhyd	H+	OH-
ThO2MQ_k2_42_01	1E-15	1E+01	3.24E-4	1.00E-11	2.512E-6	3.981E-9
ThO2MQ_k2_42_02	1E-15	1E+01	3.24E-4	1.00E-9	2.512E-6	3.981E-9
ThO2MQ_k2_46_02	1E-15	1E+00	3.24E-4	1.00E-9	2.512E-6	3.981E-9

Tabla 8-XV Análisis de sensibilidad realizado tomando como base los experimentos de lixiviación en medios con carbonatos. Las constantes son las indicadas en la Tabla 2-XV .

Prueba	k1 / dm ³ .(mol.s) ⁻¹	k2 / dm ³ .(mol.s) ⁻¹	k3 / dm ³ .(mol.s) ⁻¹	k4 / dm ³ .(mol.s) ⁻¹	Conc inicial/M							
					ThO2 (cte)	Thhyd	H+	OH-	HCO3-	CO2	CO3 2-	Cl-
VOLVIC												
ThO2V_k4_42_01	1E-15	1E+01	1E-7	1E-8	3.239E-4	1.00E-11	1.00E-9	1.00E-5	1.043E-3	1.082E-5	9.567E-5	7.184E-5
ThO2V_k4_42_02	1E-15	1E+01	1E-7	1E-8	3.239E-4	1.00E-9	1.00E-9	1.00E-5	1.043E-3	1.082E-5	9.567E-5	7.184E-5
ThO2V_k4_46_02	1E-15	1E+00	1E-7	1E-10	3.239E-4	1.00E-9	1.00E-9	1.00E-5	1.043E-3	1.082E-5	9.567E-5	7.184E-5
ThO2V_k4_46_04	1E-15	1E+00	1E-7	1E-8	3.239E-4	1.00E-9	1.00E-9	1.00E-5	1.043E-3	1.082E-5	9.567E-5	7.184E-5

Tabla 8-XVI Análisis de sensibilidad realizado en medios con carbonatos. Las constantes son las indicadas en la Tabla 2-XV.

Prueba	k1 / dm ³ .(mol.s) ⁻¹	k2 / dm ³ .(mol.s) ⁻¹	k3 / dm ³ .(mol.s) ⁻¹	k4 / dm ³ .(mol.s) ⁻¹	Conc inicial/M							
					ThO2 (cte)	Thhyd	H+	OH-	HCO3-	CO2	CO3 2-	Cl-
CARBONATADA												
ThO2C_k4_42_01	1E-15	1E+01	1E-7	1E-8	3.239E-4	1.00E-11	5.012E-10	1.995E-5	1.855E-2	4.387E-5	1.411E-3	1.000E-3
ThO2C_k4_42_02	1E-15	1E+01	1E-7	1E-8	3.239E-4	1.00E-9	5.012E-10	1.995E-5	1.855E-2	4.387E-5	1.411E-3	1.000E-3
ThO2C_k4_42_03	1E-15	1E+01	1E-7	1E-6	3.239E-4	1.00E-11	5.012E-10	1.995E-5	1.855E-2	4.387E-5	1.411E-3	1.000E-3
ThO2C_k4_46_02	1E-15	1E+00	1E-7	1E-10	3.239E-4	1.00E-9	5.012E-10	1.995E-5	1.855E-2	4.387E-5	1.411E-3	1.000E-3
ThO2C_k4_46_04	1E-15	1E+00	1E-7	1E-8	3.239E-4	1.00E-9	5.012E-10	1.995E-5	1.855E-2	4.387E-5	1.411E-3	1.000E-3

Tabla 8-XVII Análisis de sensibilidad realizado en medios con materiales activos. Las constantes son las indicadas en la Tabla 2-XV.

Prueba	k1 / dm ³ .(mol·s) ⁻¹	k2 / dm ³ .(mol·s) ⁻¹	Conc inicial/M			
			ThO2 (cte)	Thhyd	H+	OH-
Th/Pu MOX30MQ_k2_42_01	1E-15	1E+01	2.884E-8	1.00E-11	1.995E-6	5.012E-9
Th/Pu MOX30MQ_k2_42_02	1E-15	1E+01	2.884E-8	1.00E-9	1.995E-6	5.012E-9
Th/Pu MOX30MQ_k2_42_03	1E-15	1E+01	2.884E-8	1.00E-10	1.995E-6	5.012E-9
Th/Pu MOX30MQ_k2_46_01	1E-15	1E+00	2.884E-8	1.00E-9	1.995E-6	5.012E-9
Th/Pu MOX30MQ_k2_46_02	1E-15	1E+00	2.884E-8	1.00E-11	1.995E-6	5.012E-9
Th/Pu MOX9MQ_k2_42_01	1E-15	1E+01	3.653E-8	1.00E-11	1.995E-6	5.012E-9
Th/Pu MOX9MQ_k2_42_02	1E-15	1E+01	3.653E-8	1.00E-9	1.995E-6	5.012E-9
Th/Pu MOX9MQ_k2_42_03	1E-15	1E+01	3.653E-8	1.00E-10	1.995E-6	5.012E-9
Th/Pu MOX9MQ_k2_46_01	1E-15	1E+00	3.653E-8	1.00E-9	1.995E-6	5.012E-9
Th/Pu MOX9MQ_k2_46_02	1E-15	1E+00	3.653E-8	1.00E-11	1.995E-6	5.012E-9

Tabla 8-XVIII Análisis de sensibilidad realizado en medios con materiales activos y carbonatos. Las constantes son las indicadas en la Tabla 2-XV.

Prueba	k1 / dm ³ .(mol·s) ⁻¹	k2 / dm ³ .(mol·s) ⁻¹	k3 / dm ³ .(mol·s) ⁻¹	k4 / dm ³ .(mol·s) ⁻¹	Conc inicial/M							
					ThO2 (cte)	Thhyd	H+	OH-	HCO3-	CO2	CO3 2-	Cl-
VOLVIC												
Th/Pu MOX30V_k4_42_01	1E-15	1E+01	1E-7	1E-8	2.89E-8	1E-11	1.023E-8	9.772E-7	1.188E-3	1.080E-5	2.095E-5	3.810E-4
Th/Pu MOX30V_k4_42_02	1E-15	1E+01	1E-7	1E-8	2.89E-8	1E-9	1.023E-8	9.772E-7	1.188E-3	1.080E-5	2.095E-5	3.810E-4
Th/Pu MOX30V_k4_42_03	1E-15	1E+01	1E-7	1E-8	2.89E-8	1E-10	1.023E-8	9.772E-7	1.188E-3	1.080E-5	2.095E-5	3.810E-4
Th/Pu MOX30V_k4_46_01	1E-15	1E+00	1E-7	1E-8	2.89E-8	1E-9	1.023E-8	9.772E-7	1.188E-3	1.080E-5	2.095E-5	3.810E-4
Th/Pu MOX30V_k4_46_02	1E-15	1E+00	1E-7	1E-8	2.89E-8	1E-11	1.023E-8	9.772E-7	1.188E-3	1.080E-5	2.095E-5	3.810E-4
Th/Pu MOX9V_k4_42_01	1E-15	1E+01	1E-7	1E-8	2.89E-8	1E-11	1.023E-8	9.772E-7	1.188E-3	1.080E-5	2.095E-5	3.810E-4

Tabla 8-XVIII Análisis de sensibilidad realizado en medios con materiales activos y carbonatos. Las constantes son las indicadas en la Tabla 2-XV.

Prueba	Conc inicial/M											
	k1 / dm ³ ·(mol·s) ⁻¹	k2 / dm ³ ·(mol·s) ⁻¹	k3 / dm ³ ·(mol·s) ⁻¹	k4 / dm ³ ·(mol·s) ⁻¹	ThO2 (cte)	Thhyd	H+	OH-	HCO3-	CO2	CO3 2-	Cl-
Th/Pu MOX9V_k4_42_02	1E-15	1E+01	1E-7	1E-8	3.9E-8	1E-9	1.023E-8	9.772E-7	1.188E-3	1.080E-5	2.095E-5	3.810E-4
Th/Pu MOX9V_k4_42_03	1E-15	1E+01	1E-7	1E-8	3.9E-8	1E-10	1.023E-8	9.772E-7	1.188E-3	1.080E-5	2.095E-5	3.810E-4
Th/Pu MOX9V_k4_46_01	1E-15	1E+00	1E-7	1E-8	3.9E-8	1E-9	1.023E-8	9.772E-7	1.188E-3	1.080E-5	2.095E-5	3.810E-4
Th/Pu MOX9V_k4_46_02	1E-15	1E+00	1E-7	1E-8	3.9E-8	1E-11	1.023E-8	9.772E-7	1.188E-3	1.080E-5	2.095E-5	3.810E-4
CARBONATADA												
Th/Pu MOX30C_k4_42_01	1E-15	1E+01	1E-7	1E-8	2.84E-8	10E-11	1.230E-9	8.128E-6	1.855E-2	4.387E-5	1.411E-3	10E-2
Th/Pu MOX30C_k4_42_02	1E-15	1E+01	1E-7	1E-8	2.84E-8	10E-9	1.230E-9	8.128E-6	1.855E-2	4.387E-5	1.411E-3	10E-2
Th/Pu MOX30C_k4_42_03	1E-15	1E+01	1E-7	1E-8	2.84E-8	10E-10	1.230E-9	8.128E-6	1.855E-2	4.387E-5	1.411E-3	10E-2
Th/Pu MOX30C_k4_46_01	1E-15	1E+00	1E-7	1E-8	2.84E-8	10E-9	1.230E-9	8.128E-6	1.855E-2	4.387E-5	1.411E-3	10E-2
Th/Pu MOX30C_k4_46_02	1E-15	1E+00	1E-7	1E-8	2.84E-8	10E-11	1.230E-9	8.128E-6	1.855E-2	4.387E-5	1.411E-3	10E-2
Th/Pu MOX9C_k4_42_01	1E-15	1E+01	1E-7	1E-8	4.33E-8	10E-11	1.230E-9	8.128E-6	1.855E-2	4.387E-5	1.411E-3	10E-2
Th/Pu MOX9C_k4_42_02	1E-15	1E+01	1E-7	1E-8	4.33E-8	10E-9	1.230E-9	8.128E-6	1.855E-2	4.387E-5	1.411E-3	10E-2
Th/Pu MOX9C_k4_42_03	1E-15	1E+01	1E-7	1E-8	4.33E-8	10E-10	1.230E-9	8.128E-6	1.855E-2	4.387E-5	1.411E-3	10E-2
Th/Pu MOX9C_k4_46_01	1E-15	1E+00	1E-7	1E-8	4.33E-8	10E-9	1.230E-9	8.128E-6	1.855E-2	4.387E-5	1.411E-3	10E-2
Th/Pu MOX9C_k4_46_02	1E-15	1E+00	1E-7	1E-8	4.33E-8	10E-11	1.230E-9	8.128E-6	1.855E-2	4.387E-5	1.411E-3	10E-2

Tabla 8-XIX Análisis de sensibilidad realizado en medios con materiales activos y agua ultrapura. Las constantes son las indicadas en la Tabla 2-XV

Prueba	k1 / dm ³ ·(mol·s) ⁻¹		k2 / dm ³ ·(mol·s) ⁻¹	Conc inicial / M			
	ThO2 +H2O =Thhyd	Thhyd+H+ =Th4+		ThO2 (cte)	Thhyd	H+	OH-
Th/Pu MOX3MQ_k2λ3_42_01	1E-15		1E+01	5.345E-8	1E-11	1.995E-6	5.012E-9
Th/Pu MOX3MQ_k2λ3_42_02	1E-15		1E+01	5.345E-8	1E-9	1.995E-6	5.012E-9
Th/Pu MOX3MQ_k2λ3_42_03	1E-15		1E+01	5.345E-8	1E-10	1.995E-6	5.012E-9
Th/Pu MOX3MQ_k2λ3_46_01	1E-15		1E+00	5.345E-8	1E-9	1.995E-6	5.012E-9
Th/Pu MOX3MQ_k2λ3_46_02	1E-15		1E+00	5.345E-8	1E-11	1.995E-6	5.012E-9
Th/Pu MOX3MQ_k2λ5_42_01	1E-15		1E+01	8.908E-8	1E-11	1.995E-6	5.012E-9
Th/Pu MOX3MQ_k2λ5_42_02	1E-15		1E+01	8.908E-8	1E-9	1.995E-6	5.012E-9
Th/Pu MOX3MQ_k2λ5_42_03	1E-15		1E+01	8.908E-8	1E-10	1.995E-6	5.012E-9
Th/Pu MOX3MQ_k2λ5_46_01	1E-15		1E+00	8.908E-8	1E-9	1.995E-6	5.012E-9
Th/Pu MOX3MQ_k2λ5_46_02	1E-15		1E+00	8.908E-8	1E-11	1.995E-6	5.012E-9

Tabla 8-XX Análisis de sensibilidad realizado en medios con materiales activos y agua granítica natural. Las constantes son las indicadas en la Tabla 2-XV

Prueba	k1 / dm ³ ·(mol·s) ⁻¹	k2 / dm ³ ·(mol·s) ⁻¹	k3 / dm ³ ·(mol·s) ⁻¹	k4 / dm ³ ·(mol·s) ⁻¹	Conc inicial/M							ThO2 (cte)	Cl-
					ThO2 (cte)	Thhyd	H+	OH-	HCO3-	CO2			
					VOLVIC (eq CO2)								
ThMOX3V_k4λ3_42_01	1E-15	1E+01	1E-07	1E-08	5.573E-08	1.000E-11	1.000E-08	1.000E-06	1.188E-03	1.080E-05	2.095E-05	3.810E-04	
ThMOX3V_k4λ3_42_02	1E-15	1E+01	1E-07	1E-08	5.573E-08	1.000E-09	1.000E-08	1.000E-06	1.188E-03	1.080E-05	2.095E-05	3.810E-04	
ThMOX3V_k4λ3_42_03	1E-15	1E+01	1E-07	1E-08	5.573E-08	1.000E-10	1.000E-08	1.000E-06	1.188E-03	1.080E-05	2.095E-05	3.810E-04	
ThMOX3V_k4λ3_46_01	1E-15	1E+00	1E-07	1E-08	5.573E-08	1.000E-09	1.000E-08	1.000E-06	1.188E-03	1.080E-05	2.095E-05	3.810E-04	
ThMOX3V_k4λ3_46_02	1E-15	1E+00	1E-07	1E-08	5.573E-08	1.000E-11	1.000E-08	1.000E-06	1.188E-03	1.080E-05	2.095E-05	3.810E-04	
ThMOX3V_k4λ5_42_01	1E-15	1E+01	1E-07	1E-08	9.289E-08	1.000E-11	1.000E-08	1.000E-06	1.188E-03	1.080E-05	2.095E-05	3.810E-04	
ThMOX3V_k4λ5_42_02	1E-15	1E+01	1E-07	1E-08	9.289E-08	1.000E-09	1.000E-08	1.000E-06	1.188E-03	1.080E-05	2.095E-05	3.810E-04	
ThMOX3V_k4λ5_42_03	1E-15	1E+01	1E-07	1E-08	9.289E-08	1.000E-10	1.000E-08	1.000E-06	1.188E-03	1.080E-05	2.095E-05	3.810E-04	
ThMOX3V_k4λ5_46_01	1E-15	1E+00	1E-07	1E-08	9.289E-08	1.000E-09	1.000E-08	1.000E-06	1.188E-03	1.080E-05	2.095E-05	3.810E-04	
ThMOX3V_k4λ5_46_02	1E-15	1E+00	1E-07	1E-08	9.289E-08	1.000E-11	1.000E-08	1.000E-06	1.188E-03	1.080E-05	2.095E-05	3.810E-04	

Tabla 8-XXI Análisis de sensibilidad realizado en medios con materiales activos y carbonatos. Las constantes son las indicadas en la Tabla 2-XV

Prueba	k1 / dm ³ ·(mol·s) ⁻¹	k2 / dm ³ ·(mol·s) ⁻¹	k3 / dm ³ ·(mol·s) ⁻¹	k4 / dm ³ ·(mol·s) ⁻¹	Conc inicial/M							
					ThO2 (cte)	Thhyd	H +	OH-	HCO3-	CO2	CO3 2-	Cl-
CARBONATADA												
Th/Pu MOX3C_k4λ3_42_01	1E-15	1E+01	1E-7	1E-8	4.319E-8	1E-11	1.230E-9	8.128E-6	1.855E-2	4.387E-5	1.411E-3	1.000E-2
Th/Pu MOX3C_k4λ3_42_02	1E-15	1E+01	1E-7	1E-8	4.319E-8	1E-9	1.230E-9	8.128E-6	1.855E-2	4.387E-5	1.411E-3	1.000E-2
Th/Pu MOX3C_k4λ3_42_03	1E-15	1E+01	1E-7	1E-8	4.319E-8	1E-10	1.230E-9	8.128E-6	1.855E-2	4.387E-5	1.411E-3	1.000E-2
Th/Pu MOX3C_k4λ3_46_01	1E-15	1E+00	1E-7	1E-8	4.319E-8	1E-9	1.230E-9	8.128E-6	1.855E-2	4.387E-5	1.411E-3	1.000E-2
Th/Pu MOX3C_k4λ3_46_02	1E-15	1E+00	1E-7	1E-8	4.319E-8	1E-11	1.230E-9	8.128E-6	1.855E-2	4.387E-5	1.411E-3	1.000E-2
Th/Pu MOX3C_k4λ5_42_01	1E-15	1E+01	1E-7	1E-8	7.199E-8	1E-11	1.230E-9	8.128E-6	1.855E-2	4.387E-5	1.411E-3	1.000E-2
Th/Pu MOX3C_k4λ5_42_02	1E-15	1E+01	1E-7	1E-8	7.199E-8	1E-9	1.230E-9	8.128E-6	1.855E-2	4.387E-5	1.411E-3	1.000E-2
Th/Pu MOX3C_k4λ5_42_03	1E-15	1E+01	1E-7	1E-8	7.199E-8	1E-10	1.230E-9	8.128E-6	1.855E-2	4.387E-5	1.411E-3	1.000E-2
Th/Pu MOX3C_k4λ5_46_01	1E-15	1E+00	1E-7	1E-8	7.199E-8	1E-9	1.230E-9	8.128E-6	1.855E-2	4.387E-5	1.411E-3	1.000E-2
Th/Pu MOX3C_k4λ5_46_02	1E-15	1E+00	1E-7	1E-8	7.199E-8	1E-11	1.230E-9	8.128E-6	1.855E-2	4.387E-5	1.411E-3	1.000E-2

